

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1932-1933

N° 9

Contribution à l'Étude analytique
des Phosphites et des Hypophosphites
par Iodométrie

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le 27 Avril 1933

PAR

PIERRE PINTE

Pharmacien

JURY { MM. BOUGAULT, *Président.*
HÉRISSEY, *Professeur.*
FLEURY, *Agrégé.*

LILLE

IMPRIMERIE NOUVELLISTE-DÉPÊCHE

7, Rue Nationale

1933

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE ANALYTIQUE
DES PHOSPHITES ET DES HYPHOSPHITES
PAR IODOMÉTRIE**

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1932-1933

N° 9

Contribution à l'Étude analytique
des Phosphites et des Hypophosphites
par Iodométrie

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le

1933

PAR

PIERRE PINTE

Pharmacien

JURY

{ MM. BOUGAULT, *Président.*
HÉRISSEY, *Professeur.*
FLEURY, *Agrégé.*

LILLE

—
IMPRIMERIE NOUVELLISTE-DÉPÊCHE
77, Rue Nationale
—

1933

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GUÉRIN, *Doyen*, *, O I.
P. LEBEAU, *Assesseur*, O. *, O I.
P. DESPORT, *Secrétaire*, *, O I.

PROFESSEURS :

MM. GUÉRIN, *, O I	Botanique générale.
BÉHAL, G. O. *, O I.	Chimie organique.
Membre de l'Institut.	
PERROT, O. *, O I	Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, O. *, O I	Zoologie.
LEBEAU, O. *, O I	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, *, O I	Chimie analytique.
GORIS, *, O I	Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. *, O I	Physique.
DAMIENS, *, O I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. *, O I.	Chimie biologique.
SOMMELET, *, O I	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, *, O I	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, O I	Toxicologie.
LAUNOY, O. *, O I	Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : M. RADAIS, *, O I.

Professeurs honoraires : MM. DELÉPINE, O. *, O I et GUERBET, *, O I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONNORAT, *, O I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. *, O I	Pharmacodynamie.
DELABY, *, O I	Minéralogie.
BACH, O I.	Microbiologie.
PICON, O I	Chimie minérale.

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

MM. DELABY, *, O I.	MM. BACH, O I.
PICON, O I.	BEDEL, O I.
MASCRÉ, O I.	RÉGNIER, O I.
FLEURY, O I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, O I., *agrégé*, chargé des T. P. de 1^{re} année..... Chimie générale.
FLEURY, O I. et RÉGNIER, O. I., *agrégés*,
Chargés des travaux de Chimie analytique.
SOUÈGES, O I Micrographie.
LEROUX, O I Physique.
DELVAL, *, O I Microbiologie.
DELABY, *, O I., PICON, O I. et MASCRÉ, O I. :
agrégés, chargés des travaux généraux de 4^e année.

Bibliothécaire en chef : M. BERNARD, O I.



INTRODUCTION

Le dosage des hypophosphites par iodométrie, suivant une technique donnée en 1918 par BOYER et BAUZIL, demande un contact de l'iode et de l'hypophosphite, à froid et en milieu acide d'une durée de dix à douze heures.

Ce temps de contact est trop long pour permettre un titrage facile des hypophosphites dans une même journée.

Dans une série de recherches, nous avons essayé de diminuer la durée du dosage en opérant à chaud. Les résultats obtenus, exposés dans ce travail, nous ont permis d'effectuer le titrage des hypophosphites en un temps relativement court.

D'autre part, l'oxydation par l'iode de l'acide hypophosphoreux passant par un stade intermédiaire où il se forme de l'acide phosphoreux, nous avons également étudié comment s'effectuait l'oxydation de ce dernier acide et quelles étaient les conditions les plus favorables pour que cette oxydation puisse se faire dans le minimum de temps.

Ce travail comprendra quatre chapitres.

Dans le premier, nous avons exposé succinctement l'historique du dosage des phosphites et des hypophosphites.

Le chapitre deuxième comprend une étude détaillée des principaux modes de titrage de ces corps.

Le chapitre troisième, divisé en deux parties, étudie en détail, l'iodométrie des phosphites et des hypophosphites. Nous con-

cluons cette étude en donnant une technique nouvelle de dosage de ces corps par les liqueurs d'iode.

Enfin, dans un quatrième et dernier chapitre, appliquant à l'analyse qualitative les conclusions des résultats précédemment exposés, nous avons essayé de donner un moyen facile de caractériser par l'iode les phosphites et les hypophosphites, qu'ils soient isolés ou mélangés.

* * *

Qu'il nous soit permis, au début de ce travail, de remercier tout spécialement M. le professeur RAQUET, pour la bienveillance qu'il eut pour nous durant nos cinq années d'études en pharmacie. Il fut un maître de stage dévoué et nous apprit à découvrir peu à peu, durant nos années d'études, le grand intérêt des recherches analytiques et à nous les faire aimer. Il voulut bien nous recevoir dans son laboratoire en vue de la préparation de notre thèse et nous aida de ses conseils toujours bienveillants. Nous sommes heureux aujourd'hui de pouvoir lui montrer ici notre reconnaissance en lui dédiant notre travail.

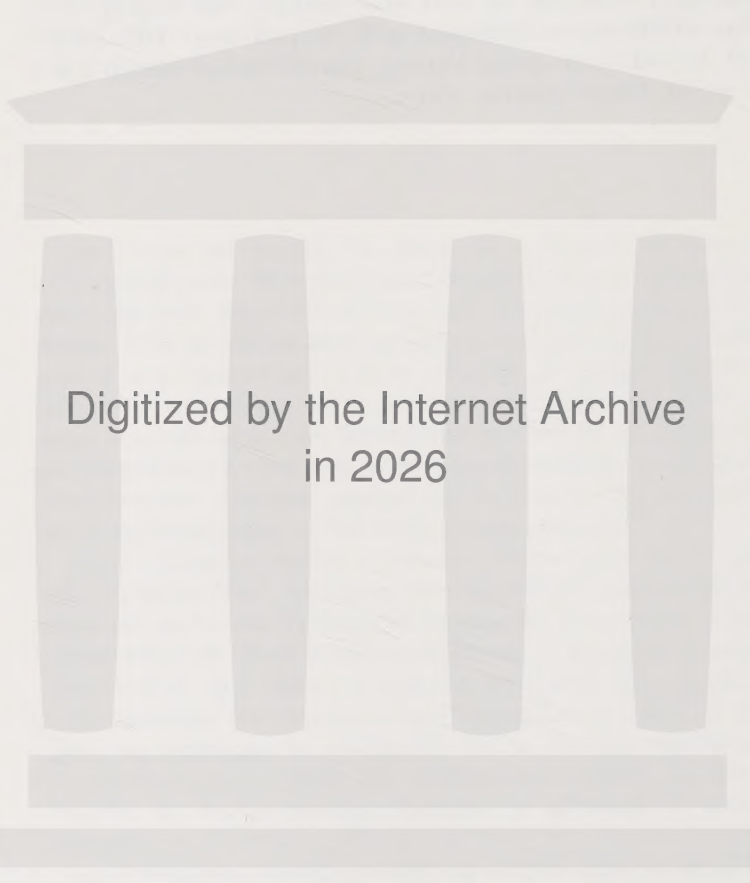
Nous voudrions encore remercier, d'une façon toute particulière, notre frère Jean pour les traductions allemandes dont nous avons besoin au cours de ce travail. Il fut notre collaborateur bénévole dans la transcription de ce mémoire et mérite, pour l'aide qu'il nous a apportée, un merci tout particulier.

Au moment de quitter l'Université Libre de Lille, il m'est doux de remercier les professeurs de la Faculté de Médecine et de Pharmacie : MM. les professeurs CARREZ, CLAEYS et PAGET, de l'enseignement desquels je garderai le meilleur souvenir.

Qu'à ces noms, on me permette d'ajouter celui de M. le Chanoine DEPAPE, professeur de Botanique à la Faculté Libre des Sciences, qui nous a toujours témoigné le plus vif intérêt durant le cours de nos études.

M. BOUGAULT, professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris, membre de l'Académie de Médecine, a bien voulu accepter la présidence du jury chargé d'examiner notre thèse. Nous le prions d'accepter nos remerciements sincères pour l'insigne honneur qu'il nous fait et dont nous sentons tout le prix.

Notre gratitude va également à M. le professeur HÉRISSEY et à M. le professeur agrégé FLEURY pour le cordial accueil que nous avons trouvé auprès d'eux.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE DU DOSAGE DES PHOSPHITES ET DES HYPOPHOSPHITES

La découverte de l'acide phosphoreux remonte au début du XIX^e siècle. Elle est attribuée à DAVY.

C'est à la suite des recherches de ce chimiste que DULONG, en 1816, isola, par action de l'eau sur les phosphures alcalins et alcalino-terreux, un nouvel acide qu'il nomma acide hypophosphoreux à cause de sa plus faible teneur en oxygène que les autres acides du phosphore.

Pour en connaître la composition exacte, il oxyda par le chlore un acide hypophosphoreux obtenu pur par action de l'eau sur le phosphure de baryum. D'après la quantité de chlore disparu et la quantité d'acide phosphorique formé, DULONG admit que le nouvel acide était une combinaison binaire de formule possible P^4O^3 , mais qu'il était aussi vraisemblable que l'on ait affaire à un composé triple de phosphore, oxygène et hydrogène « formant une sorte d'hydracide » (1).

Henri ROSE et WÜRTZ étudièrent l'un et l'autre, en 1843,

(1) DULONG. — *Annales de Chimie et Physique*, 1816, II, 141.

la composition de l'acide hypophosphoreux, mais furent loin de s'accorder sur le résultat de leurs recherches. Henri ROSE admettait la formule P^2O et WÜRTZ la formule $P^2O'H^4.H^2$, cet H^2 pouvant être remplacé par deux valences métalliques.

BERZÉLIUS et ROSE, dans de nouveaux travaux, rejetèrent la formule de WÜRTZ et ce ne fut que trois années plus tard, en 1846, que ce dernier, après une description et une analyse élémentaire de l'acide hypophosphoreux et d'un grand nombre d'hypophosphites, réussit à faire triompher son idée (1).

Henri ROSE, le premier, appliqua les propriétés réductrices des acides phosphoreux et hypophosphoreux à une méthode de dosage de ces acides, par réduction du sublimé.

A la suite des travaux de PÉAN DE SAINT-GILLES (2) et de SALZER (1882), L. AMAT donne une méthode de dosage des hypophosphites par le permanganate de potassium en milieu acide et à la température de 50°. Ce procédé, étudié en détail et modifié ensuite par de nombreux auteurs, est à la base d'un mode de dosage de tous les composés hypooxygénés du phosphore (3).

En 1900, LEHMANN fait appel, pour une technique de dosage du sublimé dans les objets de pansements, à l'action réductrice de l'acide phosphoreux en excès sur le sublimé et dose ensuite l'acide phosphoreux non utilisé par les liqueurs d'iode (4).

L'année suivante, KUHLING donne une méthode de dosage des phosphites par les liqueurs de permanganate en milieu neutre. Il recommande d'aider la formation du précipité des oxydes supérieurs du manganèse en ajoutant à la liqueur de caméléon une certaine quantité de sulfate de zinc (5).

Presque en même temps, GAILHAT signalait l'altération du permanganate de potassium en milieu sulfurique et à l'ébullition

(1) Ad. WÜRTZ. — *Annales de Chimie et Physique*, 1843, VII, 35 et 1846, XVI, 190.

(2) PÉAN DE SAINT-GILLES. — *Annales de Chimie et Physique*, 1859, LV, 383.

(3) *Anal. C. R.*, 1890, CXI, 676.

(4) LEHMANN. — *Journ. de Pharm. et Chim.*, 1900, XI, 545.

(5) KUHLING. — D'après *Bull. Soc. Chim.*, 1901, XXV, 34.

et montrait que l'on évitait cette altération en additionnant à la liqueur de permanganate de 1 à 2 g. de sulfate de manganèse pour transformer le permanganate en hydrate de bioxyde de manganèse (1).

En 1903, RUPP et FINCK donnent un procédé de dosage des phosphites et des hypophosphites par iodométrie. Les premiers, ils indiquent nettement les conditions propres à l'oxydation de ces corps par l'iode : un milieu acide convenable est nécessaire pour transformer l'acide hypophosphoreux en acide phosphoreux. Ce dernier ne passe à l'état d'acide phosphorique qu'en milieu rendu légèrement alcalin par un carbonate acide. RUPP et FINCK opèrent leur oxydation en présence d'un volume connu et en excès de liqueur N/10 d'iode, qu'ils titreront par retour et sans aciduler au moyen d'une liqueur N/10 de thiosulfate de sodium (2).

De nombreux auteurs, et en particulier FRÉSENIUS et GRUNHUT (1905) critiquent l'emploi du thiosulfate de sodium dans le dosage des solutions alcalines d'iode. Ils recommandent d'acidifier la liqueur d'iode, pour éviter la formation de sulfate aux dépens du thiosulfate, sous l'action des hypiodites formés par l'iode et les alcalis ou les corps alcalins (3).

MARIE et LUCAS, en 1907, essaient l'action du permanganate sur les phosphite et hypophosphite en milieu alcalin carbonaté. Ils opèrent leur titrage en présence d'un excès de liqueur de permanganate, excès qu'ils détermineront ensuite par addition d'une liqueur acide de sel de MOHR et oxydation de celle-ci par la liqueur de caméléon précédemment utilisée (4).

L'année suivante, STEELE constate que l'alcalinité produite par les solutions d'acétate est suffisante pour permettre l'oxydation des phosphites par l'iode et que, de plus, l'oxydation se fait plus rapidement en milieu acétate qu'en milieu bicar-

(1) GAILHAT. — *Bull. Soc. Chim.*, XXV, 395.

(2) RUPP et FINCK. — *D ch G*, XXXV, 3691, *Arch. D Pharm.*, CCXL, 663.

(3) FRÉSENIUS et GRUNHUT. — D'après *Bull. Soc. Chim.*, 1906, XXXVI, 1297.

(4) MARIE et LUCAS. — *C. R.*, 1907, CXLV, 60-61.

bonaté. Il signale que les iodures retardent la transformation de l'acide phosphoreux en acide phosphorique (1).

En 1913, MARINO et PELLEGRINI essaient en vain de doser séparément les phosphites et les hypophosphites par le permanganate de potassium.

BOYER et BAUZIL reprirent quelques années plus tard (1918) les travaux de RUPP et FINCK sur l'iodométrie des phosphites et des hypophosphites et constatèrent aussi que l'iode libre ne pouvait être titré par les thiosulfates en milieu alcalin (3). Remarquant que l'iode fixé par les hypophosphites en milieu acide était exactement la moitié de celui que fixaient ces mêmes corps en milieu successivement acide et alcalin, ils admettent qu'à froid l'oxydation de l'acide hypophosphoreux ne dépasse pas sensiblement le stade phosphoreux et que l'on peut les doser d'après le volume d'iode absorbé en milieu acide et au bout de dix heures.

En 1921, DESBOURDEAUX indique qu'il est possible d'oxyder complètement les phosphites et les hypophosphites par le persulfate de sodium et ainsi de les transformer en phosphates (4).

D'autres modes de dosage des phosphites et des hypophosphites furent encore signalés dans les années qui suivirent, tels celui de BRUKL et BEHR par les liqueurs titrées d'acide iodique et d'iodate (5) et celui de MANCHOT et STEINHAUSER au moyen des liqueurs titrées de brome (6).

En 1926, ZIVY reprend le procédé de dosage au permanganate publié trente-cinq années plus tôt par AMAT. Il conclut que, dans les conditions précises données par l'auteur, l'oxydation du PO^3H^3 se fait très bien, à la condition de ne pas trop élever

(1) STEELE. — *Chem. Soc.*, XCIII, 2203, 1908.

(2) MARINO et PELLEGRINI. — D'après *Bull. Soc. Chim.*, 1913, XIV, 1117.

(3) BOYER et BAUZIL. — *Journ. Pharm. et Chim.*, 1918, XVIII, 321.

(4) DESBOURDEAUX. — *Bull. Sciences Pharm.*, 1921, XXVIII, p. 145.

(5) BRUKL et BEHR. — D'après *Bull. Soc. Chim.*, 1924, XXXVI, 1613.

(6) MANCHOT et STEINHAUSER. — D'après *Bull. Soc. Chim.*, 1924, XXXVIII p. 716

la température et de ne pas prolonger le temps de chauffage au delà de 60 minutes (1).

KOSZEGI, la même année, critique le dosage au permanganate en milieu acide et lui préfère une oxydation de l'acide hypophosphoreux en milieu neutre, en présence d'un excès de permanganate qu'il dosera ensuite par iodométrie (2).

Quelques semaines plus tard, KOLTHOFF reproche à la méthode de KOSZEGI de ne pas donner de résultats assez satisfaisants et lui substitue un nouveau mode de dosage des hypophosphites, par le permanganate en milieu sulfurique, au bout de 24 heures et à froid (3).

P. CARRÉ, en 1928, conseille le mode opératoire de RUPP et FINCK, mais en utilisant le moins de carbonate acide possible et en solution saturée de gaz carbonique (4).

Alfred SWICKER constate l'année suivante que l'on peut abréger la durée du contact de l'iode et du phosphite, si on a soin de remplacer le carbonate acide de sodium conseillé par RUPP et FINCK, BOYER et BAUZIL, par une quantité convenable de soude N, de potasse N, d'ammoniaque N, de borate d'ammonium, ajoutée dans certaines conditions au mélange à oxyder (5).

En 1930, FRANÇOIS et Laure SEGUIN basent un procédé de dosage de l'acide hypophosphoreux sur son action réductrice vis-à-vis du sublimé, que l'acide hypophosphoreux transforme en calomel (6).

En 1931, RAURICH emploie, pour doser les phosphites et hypophosphites qui pourraient se trouver dans les sirops pharmaceutiques, l'oxydation classique de ces corps par l'acide nitrique à chaud. Il opère en présence de nitrate d'argent et précipite ensuite le phosphate d'argent formé en rendant le milieu acétique par addition d'acétate de sodium (7).

(1) ZIVY. — *Bull. Soc. Chim.*, 1926, XXXIX, 496.

(2) KOSZEGI. — *Zeit. f. anal. ch.* 1926, LXVIII, 216.

(3) KOLTHOFF. — *Zeit. f. anal. ch.*, 1926, LXIX, 38.

(4) CARRÉ. — *C. R.*, 1928, I, 186.

(5) SWICKER. — *Zeit. f. anal. ch.*, 1929, LXXVIII, 103-109.

(6) FRANÇOIS et Laure SEGUIN. — *Journ. Pharm. et Ch.*, 1930, XI, 193.

(7) RAURICH. — *Journ. Pharm. et Ch.*, 1931, I, 489.

Tout récemment, en 1932, V. Hovorka signalait à son tour un mode de dosage des acides phosphoreux et hypophosphoreux très complexe basé sur l'oxydation de ces acides en milieu carbonique à une température élevée, par un mélange acidifié d'iodate de potassium et de perchlorate mercurique (1).

La même année, Wolff et Jung, contrairement à Boyer et Bauzil, admettent que l'acide phosphoreux s'oxyde lentement par l'iode en milieu acide et insistent sur la nécessité de reprendre une technique de dosage analogue à celle préconisée en 1903 par Rupp et Finck. Le dosage de l'acide hypophosphoreux s'y fait en deux temps : oxydation de l'acide hypophosphoreux en acide phosphoreux par l'iode en milieu acide, puis oxydation complète en phosphate par alcalinisation du milieu au moyen d'un excès de carbonate acide alcalin (2).

(1) V. Hovorka. — *Annales de Ch. analyt.*, 1932, XIV, 457.

(2) Wolff et Jung. — *Bull. Soc. Chim.*, 1932, LII, 14.555.

CHAPITRE DEUXIEME

ÉTUDE DES PRINCIPAUX PROCÉDÉS DE DOSAGE DES PHOSPHITES ET DES HYPOPHOSPHITES

Le dosage des phosphites et des hypophosphites peut s'effectuer, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, par un grand nombre de méthodes. Les unes, ce sont les plus nombreuses, se basent sur l'oxydation facile de l'hypophosphite et du phosphite en phosphate sous l'action des corps oxydants. Les autres, au contraire, font appel aux propriétés réductrices de ces corps vis-à-vis des sels métalliques et particulièrement à leur action sur les solutions de chlorure mercurique.

Nous pouvons les classer de la façon suivante :

A) Procédés basés sur l'oxydation du phosphite et de l'hypophosphite.

- 1^o Procédé à l'acide nitrique.
- 2^o Procédé au persulfate.
- 3^o Procédés au permanganate de potassium.
- 4^o Procédés au brome.
- 5^o Procédés à l'acide iodique et aux iodates.
- 6^o Procédés iodométriques.

B) *Procédés bases sur les propriétés réductrices des phosphiles et des hypophosphites vis-à-vis des sels métalliques.*

Parmi ceux-ci, on n'utilise guère que ceux basés sur les propriétés réductrices des acides hypophosphoreux et phosphoreux vis-à-vis du chlorure mercurique en excès qu'ils transforment en chlorure mercurieux que l'on pourra doser soit gravimétriquement, soit par iodométrie.

I. — PROCÉDÉS BASÉS SUR L'OXYDATION DU PHOSPHITE ET DE L'HYPOPHOSPHITE

A) Procédé à l'acide nitrique

Le procédé type, auquel nous rapporterons tous les résultats de nos essais, est celui dans lequel l'oxydation du phosphite et de l'hypophosphite est basée sur les propriétés oxydantes de l'acide nitrique. Il se formera dans les deux cas de l'acide phosphorique qu'il sera facile de doser pondéralement par transformation de ce phosphate en phosphate ammoniaco-magnésien, puis, par calcination, en pyrophosphate de magnésium.

Le mode opératoire que nous avons utilisé dans cette oxydation est celui donné par le *Traité de Chimie analytique*, de FRÉSENUS, édition de 1909, pour le dosage de l'acide phosphoreux contenu dans le phosphore amorphe. Il s'applique aussi bien à l'acide hypophosphoreux qu'à l'acide phosphoreux.

« On évapore au B. M. 100 cmc. de la solution (eaux de lavage du phosphore amorphe) avec 5 cmc. d'acide nitrique concentré jusqu'à ce que le résidu ne soit plus que de 1 cmc. On ajoute alors quelques gouttes d'acide nitrique fumant, on chauffe encore un peu plus, on précipite l'acide phosphorique par la mixture magnésienne. Le poids de pyrophosphate de magnésium obtenu donnera le poids de l'acide phosphorique préexistant (dans les

eaux de lavage) et celui qui résulte de l'oxydation de l'acide phosphoreux ».

Nous avons appliqué ce procédé de dosage aux phosphites et aux hypophosphites que nous avons utilisés dans tous nos essais. Nous avons vérifié par des essais préalables que les hypophosphites ne renfermaient ni phosphites, ni phosphates. Nous avons fait pour les phosphites les corrections nécessaires dues à la présence d'une légère quantité de phosphate dans les phosphites commerciaux.

A) PHOSPHITES. — *Cas du phosphite de sodium.*

a) 0 g, 25 d'un phosphite de sodium ont été dissous dans 100 cc. d'eau distillée et traités comme il a été dit ci-dessus. Le précipité de pyrophosphate de magnésium obtenu, correction faite, pesait 0 g, 115, ce qui correspondait à une teneur en acide phosphoreux dans la prise d'essai égale à :

$$\frac{0 \text{ g, } 115 \times 164}{222} = 0 \text{ g, } 0849$$

soit par gramme de produit essayé : $0 \text{ g, } 0849 \times 4 = 0 \text{ g, } 3396$.

b) Un autre phosphite de sodium essayé, vraisemblablement anhydre, a été traité de la même façon et a donné un poids de pyrophosphate de magnésium égal à 0 g, 175 pour une prise d'essai de 0 g, 25.

Ceci correspond à une teneur en acide phosphoreux égale à :

$$\frac{0 \text{ g, } 175 \times 164}{222} = 0 \text{ g, } 129$$

soit par gramme de produit essayé : $0 \text{ g, } 129 \times 4 = 0 \text{ g, } 516$ acide phosphoreux.

B) HYPOPHOSPHITES. — *Cas de l'hypophosphite de sodium.*

Un hypophosphite de sodium traité dans les mêmes conditions

a donné un poids de pyrophosphate de magnésium égal à 0 g, 302, soit une teneur en acide hypophosphoreux égale à :

$$\frac{0 \text{ g, } 302 \times 132}{222} = 0 \text{ g, } 1804 \text{ dans la prise d'essai.}$$

soit par gramme de produit essayé : 0 g, 1804 $\times$ 4 = 0 g, 3216 d'acide hypophosphoreux.

Cette méthode très longue donnerait des résultats rigoureux à la condition d'opérer sur une prise d'essai de 0 g, 25 à 0 g, 30.

Le *Codex Américain* dose également les hypophosphites en les oxydant en phosphates par l'acide nitrique. Les phosphates formés sont précipités par un excès de liqueur titrée de nitrate d'argent décimale que l'on dose ensuite par retour au moyen de la liqueur décimale de sulfocyanate en présence d'alun de fer comme indicateur (1).

B) Procédé au persulfate de sodium

Le procédé au persulfate de sodium, préconisé par DESBOURDEAUX en 1921 (2) permet également la transformation en phosphate des phosphites et hypophosphites et le dosage ultérieur de l'acide phosphorique formé par cette oxydation.

L'auteur indique deux modes possibles d'oxydation des hypophosphites et des phosphites par le persulfate de sodium, soit en milieu acide en présence d'un sel d'argent comme catalyseur, soit en milieu alcalin sans catalyseur.

Le mode opératoire, préconisé par DESBOURDEAUX pour cette première oxydation, est le suivant :

« L'oxydation par le persulfate de sodium en présence d'argent et en liqueur acide se fait à la température ordinaire et est achevé lorsque la coloration brune caractéristique apparaît et se

(1) *The Pharmacopœia of the United States of America*, 1916, IX^e éd., p. 93.

(2) DESBOURDEAUX. — *Bull. Scienc. Pharmacologiques*, 1921, XXVIII, page 145.

maintient une heure par exemple. La destruction de l'excès de persulfate employé se fait au B. M. bouillant.

Pour que l'opération commence rapidement, il est recommandé d'aciduler avec un acide minéral ».

L'oxydation terminée, il faut détruire l'excès de persulfate employé et pour cela plonger le mélange au B. M. bouillant.

La même oxydation des phosphites et hypophosphites en phosphates peut se faire aussi en milieu rendu alcalin par de la lessive de soude et en l'absence de catalyseur.

« Dans ces conditions, la liqueur obtenue est abandonnée une heure à elle-même en la refroidissant si cela est nécessaire, pour ne pas dépasser 60°, afin d'assurer l'action de l'oxygène naissant sur le produit à transformer (au-dessus de 60°, il y aurait décomposition du persulfate sans oxydation). La solution est alors maintenue *quatre heures* au B. M. bouillant, temps reconnu nécessaire pour détruire le persulfate dans ces conditions ».

Cette méthode au persulfate de sodium étudiée par DESBOURDEAUX, constitue un mode général d'oxydation d'un grand nombre de corps et l'auteur ne l'applique qu'accessoirement aux phosphites et aux hypophosphites. Aussi, ne nous semble-t-elle pas avoir grand intérêt pratique pour le dosage de ces corps, facilement oxydables par des procédés plus simples, tels que l'emploi de l'acide nitrique et du permanganate. Elle ne permet pas un dosage direct des composés hypooxygénés du phosphore et nécessite l'emploi d'un procédé général de dosage des phosphates, tel que la précipitation de ceux-ci en phosphate ammoniaco-magnésien et calcination en pyrophosphate de magnésium ou par titrage volumétrique au moyen de la liqueur d'urane.

C) Procédés au permanganate de potassium

Les procédés de dosage des phosphites et des hypophosphites par les liqueurs titrées de permanganate de potassium sont assez nombreux.

On peut ranger ces procédés en deux catégories suivant la nature du milieu dans lequel l'oxydation est produite :

a) Les procédés dans lesquels l'oxydation se fait en milieu acide.

b) Les procédés dans lesquels l'oxydation se fait en milieu neutre ou alcalin.

Dans la première catégorie de ces procédés, nous classerons par ordre chronologique, les procédés de :

1^o L. AMAT, 1890 ;

2^o J.-M. KOLTHOFF, 1926.

Dans la deuxième catégorie, nous citerons :

1^o Le procédé de KUHLING, 1901 ;

2^o Le procédé de C. MARIE et A. LUCAS, 1907.

3^o Le procédé de DIONYSIUS KOSZEGI, 1926.

Nous étudierons ces cinq procédés.

A) PROCÉDÉS DE DOSAGE UTILISANT LES LIQUEURS DE PERMANGANATE DE POTASSIUM EN MILIEU ACIDE.

1^o Procédé de L. Amat (1)

Principe. — Le phosphite ou l'hypophosphite à essayer sont additionnés d'une quantité connue et en excès de permanganate de potassium titré. Après addition d'acide sulfurique, on porte le mélange pendant une demi-heure au B. M. à 50° et l'on dose ensuite l'excès du permanganate au moyen d'une liqueur réductrice d'acide oxalique.

Mode opératoire. — « En général, l'analyse porte sur un poids de sel capable de réduire 20 cmc. environ de liqueur de caméléon à 31 g, 6 par litre. La matière a été dissoute dans 20 cmc. d'eau et additionnée de 3 cmc. d'acide sulfurique concentré. Lorsque

(1) L. AMAT. — C. R. 1890, CXI, page 676.

le liquide est redevenu à la température ordinaire, on y verse 35 cmc. de permanganate et le mélange est mis à digérer dans une étuve chauffée à 50°.

» Au bout d'une demi-heure, on ajoute 20 cmc. de liqueur oxalique à 63 g. par litre qui réduit le permanganate en excès et dissout le précipité brun qui s'était formé. Le liquide incolore et parfaitement transparent ainsi obtenu contient un excès d'acide oxalique que l'on évalue en versant, goutte à goutte, dans la liqueur du permanganate jusqu'à l'apparition d'une teinte rosée persistante, indice de la fin de la réaction ».

Remarques. — D'après l'auteur, ce procédé donne des résultats exacts si l'on a soin de se placer dans des conditions bien déterminées, notamment d'opérer à la température de 50°. L'oxydation des acides phosphoreux et hypophosphoreux par le permanganate est d'autant plus rapide que la solution est plus concentrée, que l'acidité est plus grande et enfin que la température est plus élevée. Ce dernier point cependant doit être surveillé, car à une température trop forte, il se produit une décomposition du permanganate en milieu sulfurique d'où erreur possible dans le titrage des acides oxydables du phosphore.

GAILHAT (1) conseille, pour éviter cette décomposition, d'ajouter à la liqueur de permanganate un excès de sulfate de manganèse, de façon à transformer tout le permanganate en hydrate de bioxyde de manganèse. Dans ces conditions, on peut opérer à l'ébullition.

ZIVY (2) étudie en détail le procédé de AMAT. Il conseille de ne pas dépasser le temps de chauffe de une heure pour la température de 50°, car un chauffage prolongé du permanganate en présence d'une quantité excessive d'acide sulfurique tend à donner des résultats trop élevés, dus à un commencement de décomposition du permanganate par l'acide sulfurique. Il conclut son étude en disant que la méthode d'AMAT donne des résultats

(1) GAILHAT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1901, XXV, page 395.

(2) L. ZIVY. — *Bull. Soc. Chim.*, 1926, XXXIX, page 496.

exacts, à la condition de se trouver dans les conditions de température et de temps de chauffe requises par l'auteur.

Les liqueurs d'acide oxalique qu'emploie AMAT sont des liqueurs contenant 63 g. d'acide oxalique par litre. On les conserve facilement, comme l'a montré en 1930, M. RAQUET (1), en les additionnant de 0 g. 25 de biiodure de mercure par litre et en les conservant en flacons de verre jaune.

2^o Procédé de J.-M. Kolthoff (2)

En 1926, KOLTHOFF, critiquant un mode opératoire de KOSZEGI, exposé ci-après, donne pour le titrage au permanganate de potassium des composés hypo-oxygénés du phosphore, le procédé de dosage suivant :

Principe. — Les acides phosphoreux et hypophosphoreux sont oxydés à la *température ordinaire*, en liqueur sulfurique, par un grand excès de permanganate de potassium au bout de 24 heures de contact.

Mode opératoire. — « Dans un Erlenmeyer bouché émeri, qui a été préalablement nettoyé avec beaucoup de soin par un mélange chromique, on mesure 20 cmc. d'hypophosphite de sodium en solution décimale (1/40 de molécule), 50 cmc. de solution décimale de permanganate de potassium et 5 cmc. d'acide sulfurique 4N. Après avoir laissé pendant 24 heures le flacon bouché, on dose iodométriquement l'excès d'oxydant en ajoutant 1 g. à 1 g. 50 d'iodure de potassium et titrant au moyen de thiosulfate de sodium ».

Remarques. — Cette méthode de KOLTHOFF s'accompagne de deux flacons témoins préparés chacun avec 25 cmc. d'une solution décimale de permanganate, 5 cmc. d'eau et 5 cmc. d'acide sulfurique 4N.

La méthode de titrage des phosphites et hypophosphites,

(1) D. RAQUET. — *Bull. Sciences Pharmacol.*, 1930, XXXVII, page 205.

(2) J.-M. KOLTHOFF. — *Zeil. f. anal. chem.*, 1926, LXIX, page 36.

ci-dessus décrite, nous a donné de bons résultats. Elle a l'inconvénient cependant de nécessiter de fortes quantités de liqueurs titrées.

L'emploi de deux essais témoins est-il vraiment nécessaire ? Dans son mémoire original, l'auteur ne nous en explique pas l'utilité. Un seul témoin semblerait suffisant.

B) DOSAGES UTILISANT LES LIQUEURS DE PERMANGANATE DE POTASSIUM EN MILIEU NEUTRE OU ALCALIN

En milieu neutre ou alcalin, le permanganate de potassium se décompose en libérant trois atomes d'oxygène suivant la réaction.



En présence d'acide hypophosphoreux, le permanganate de potassium agit comme oxydant suivant l'équation :



de telle sorte que 1 cmc. de solution décimale de permanganate de potassium correspond à 0 g, 00099 d'acide hypophosphoreux.

En présence d'acide phosphoreux, le permanganate agit comme oxydant suivant l'équation de réaction :



d'où 1 cmc. de solution décimale de permanganate correspond à 0 g, 00246 d'acide phosphoreux.

Procédé Kuhling, 1900 (1)

Principe. — L'oxydation des phosphites se fait en milieu

(1) KUHLLING. — D'après *Bull. Soc. Chim.*, 1901, XXV, page 34.

neutre au B. M., en ayant soin d'ajouter dans le mélange un peu de sulfate de zinc pour que le précipité qui se forme se dépose bien.

Mode opératoire. — « La liqueur renfermant 0 g. 30 à 0 g. 70 d'acide phosphoreux est versée avec 20 à 40 cmc. d'eau distillée dans un Erlenmeyer de 250 cmc., additionnée de 20 à 40 cmc. d'une solution de sulfate de zinc à 7 H²O à 10 %, puis d'une quantité de permanganate pas tout à fait suffisante, chauffée au B. M. jusqu'à décoloration, traitée de nouveau par un peu de permanganate, chauffée encore et finalement traitée par la quantité strictement nécessaire de permanganate pour que la coloration persiste après chauffage de 15 minutes. On filtre et on ajoute d'emblée un excès de permanganate ; on chauffe au B. M. en remuant fréquemment ; après refroidissement, on étend d'un volume égal d'eau, on recueille le précipité de bioxyde de manganèse formé sur un filtre d'amianté et après l'avoir soigneusement lavé, on le porte dans une fiole, où on le traite avec une solution acidulée de KI.

» L'oxyde se dissout alors à froid par agitation en mettant de l'iode en liberté que l'on titre par une liqueur de thiosulfate de sodium ou on dose l'excès de permanganate passé dans la liqueur filtrée .

Remarques. — Le procédé de KÜHLING est d'une mise en application relativement facile.

L'auteur recommande d'ajouter le permanganate par petites quantités au début de l'opération, puis de verser ensuite en une seule fois l'excès de permanganate quand l'oxydation paraît réalisée.

Le procédé comporte deux filtrations, alors qu'il semble au premier abord qu'une seule suffise pour séparer le bioxyde de manganèse formé. La première filtration est nécessitée par ce qu'il existe encore, dans le liquide, même coloré en rose après un chauffage de quinze minutes, une petite quantité de phosphite non oxydée et qui ne le sera que par un excès de permanganate. De plus, comme l'a justement fait remarquer plus tard le

D^r KOSZEGI (1), si le phosphite à titrer est un phosphite alcalin, le bioxyde de manganèse se précipite dans un état plus ou moins colloïdal passant facilement à travers le filtre, d'où la nécessité de le retenir en ajoutant un peu de sel de calcium dans le mélange. Le phosphate de calcium formé retient facilement le précipité.

Le procédé de KUHLLING nous a donné des résultats légèrement supérieurs à ceux trouvés par les autres procédés (0,5 à 1 %). Ceci peut s'expliquer sans doute, comme nous le verrons à propos du procédé de KOSZEGI, par une faible décomposition du permanganate en milieu alcalin et à température élevée.

2^o Procédé de Marie et Lucas, 1907 (2)

Principe. — MARIE et LUCAS reprenant les essais de AMAT remarquent, comme cet auteur l'avait déjà fait lui-même, lors de la publication de sa technique de dosage, que le permanganate oxydait très lentement à chaud et en milieu acide les solutions étendues de phosphite.

La transformation de l'hypophosphite en phosphite est très rapide ; le passage du phosphite en phosphate l'est beaucoup moins.

MARIE et LUCAS ont constaté, qu'en milieu alcalin, l'oxydation du phosphite en phosphate se faisait avec beaucoup plus de rapidité et ont essayé, à la suite de cette remarque, de doser l'acide phosphoreux par le permanganate en milieu alcalin.

L'alcali que recommandent ces auteurs n'est pas la soude, car ils ont constaté que les soudes commerciales même les plus pures contiennent une certaine proportion de substance réductrices. Les auteurs, préfèrent donc employer le carbonate de potassium qu'ils ont préalablement chauffé au rouge pour le débarrasser des poussières qu'il peut contenir.

Mode opératoire. — La méthode expérimentale employée est la suivante :

Dans une fiole à fond plat ou dans un ballon, on introduit

(1) D^r KOSZEGI. — *Zeit f. anal. Chim.*, 1926, LXVIII, page 216.

(2) MARIE et LUCAS. — *C. R.*, 1907, CXLV, page 60.

d'abord le carbonate de potassium calculé de manière qu'il y en ait environ un excès de 3 g. pour 100 cmc. de solution finale. On verse ensuite un volume connu de permanganate (50 cmc. de liqueur 2 N/50 par exemple), puis on chauffe au B. M. à 80° et dans le mélange chaud on verse la solution d'acide phosphoreux ou du phosphite à analyser (0 g. 20 à 0 g. 30) pour la quantité de permanganate indiquée.

Il se fait immédiatement un précipité brun de bioxyde de manganèse ; on laisse à 80°, 15 minutes environ, puis dans le liquide on verse avec précaution un volume connu de solution de sel de MOHR fortement acide (50 cmc. d'une solution à M/5 contenant 10 % d'acide sulfurique) en excès.

Le précipité se dissout de suite. Il n'y a plus alors qu'à titrer l'excès de sel ferreux au moyen de la solution permanganique déjà employée.

Il convient dans cette méthode de déterminer le rapport des deux solutions : sel de MOHR et permanganate, par une expérience à blanc faite dans les mêmes conditions.

Quant au titre du permanganate, il peut être déterminé par les méthodes ordinaires, au moyen du fil de clavecin, par exemple. Il est cependant meilleur de pouvoir le titrer avec un corps qui puisse s'oxyder en milieu alcalin, et les auteurs préconisent le formiate de calcium que l'on peut se procurer facilement pur.

Remarques. — La méthode de MARIE et LUCAS donne des résultats exacts et est assez facile à mettre en œuvre. La calcination préalable du carbonate de potassium employé, comme l'ont indiqué les auteurs eux-mêmes, est nécessaire pour priver ce corps des matières réductrices qu'il pourrait contenir et qui lui viennent de sa préparation elle-même (calcination du bitartrate de potassium).

Les auteurs chauffent au B. M. à 80°. Dans ces conditions, il ne se produit pas une décomposition spontanée du permanganate aussi sensible que dans le procédé KUHLLING, décomposition que l'on retrouvera dans une proportion plus grande encore dans le procédé KOSZEGI.

3^o *Procédé de Dionis Koszegi, 1926 (1)*

Principe. — « Si l'on ajoute du permanganate en excès à l'acide hypophosphoreux neutralisé, ou à la solution d'hypophosphite déjà primitivement neutre, et si on laisse en contact, cinq minutes à l'ébullition, l'oxydation complète se produit. Il se produit en même temps un précipité de bioxyde de manganèse. On filtre le précipité, on le lave et on dose la solution contenant l'excès de permanganate.

» On peut éviter le lavage de longue durée du précipité, en ne dosant pas en entier l'excès du permanganate. Dans ce cas, on fait bouillir la solution dans un flacon gradué, on refroidit la solution contenant le précipité et on en emplît ce flacon jusqu'à la marque. On filtre alors la solution à travers un filtre sec dans un récipient sec et on dose une partie quelconque de la solution.

» Mais le procédé ci-dessus décrit ne peut être employé dans tous les cas sans difficultés ; en effet, le bioxyde de manganèse se précipite dans un état colloïdal très fin et n'est pas filtrable ; mais s'il se produit en même temps du phosphate de calcium le bioxyde de manganèse se mêle à lui et on peut filtrer la solution.

» C'est pourquoi, il est possible de procéder directement au dosage, selon le mode prescrit, avec l'hypophosphite de calcium.

» Dans le cas des hypophosphites alcalins, on ajoute un excès d'eau de chaux ; celui-ci produit avec le phosphate préexistant un précipité de phosphate de calcium avec lequel le bioxyde de manganèse se précipite ».

Mode opératoire. — « Pour pratiquer le dosage, il est à conseiller de peser une quantité déterminée d'hypophosphite et de la dissoudre dans un ballon de 100 cmc. (Cette solution doit être au 1% environ).

» On procède toujours au dosage en ajoutant le 1/5 de cette solution, soit 20 cmc., dans un ballon gradué de 100 cmc., à 40 cmc. d'une solution décimale de permanganate de potassium et on laisse en contact cinq minutes à la température de l'ébullition. Dans le cas où on a affaire à des hypophosphites

(1) DIONIS KOSZEGI. — *Zeit Anal. Chim.*, 1926, LXVIII, page 218.

alcalins, on ajoute 20 à 25 cmc. d'une eau de chaux saturée. Après avoir refroidi le liquide contenant le précipité, on emplit le ballon jusqu'à la marque et on filtre sur un filtre sec dans un récipient sec. On mesure 50 cmc. du filtrat et on y ajoute 1 g, 50 d'iodeure de potassium, on acidule avec de l'acide sulfurique dilué et on dose l'iode formé ».

Remarques. — Au sujet de cette méthode, KOLTHOFF écrit (1) :

« Le Dr DIONYS KOSZEGI a montré qu'il était possible d'oxyder l'hypophosphite en phosphate, de préférence avec une solution neutre ou alcaline de permanganate. Cette méthode présente cet inconvénient de devoir faire bouillir pendant 5 minutes avant que l'oxydation ne soit complètement terminée. Il est notoire que les solutions de permanganate s'altèrent par ébullition, surtout quand il se forme aussi du manganèse qui, en tant que catalyseur, accélère la décomposition.

» C'est pourquoi, on trouve toujours dans cette méthode des résultats trop forts, car il y a ébullition pendant un certain temps d'un excès de permanganate et une partie de celui-ci se perd par décomposition ».

Reprenant les essais de KOLTHOFF, nous avons remarqué que les résultats obtenus par le procédé de KOSZEGI étaient supérieurs de 1 % environ à ceux trouvés par gravimétrie, après transformation de l'hypophosphite en phosphate par l'acide nitrique, ou après réduction du chlorure mercurique en chlorure mercurieux.

D) Procédé au brôme

Procédé Manchot et Steinhauser, 1924 (2)

Principe. — Les phosphites en milieu rendu alcalin par un carbonate acide ou par un acétate alcalin sont transformés en phosphates par le brôme.

Quant aux hypophosphites, ils sont transformés, par le brôme, en phosphates en présence d'acétate et non de carbonate acide de sodium.

(1) KOLTHOFF. — *Zeit f. anal. chim.*, 1926, LXIX, page 36.

(2) MANCHOT et STEINHAUSER. — D'après *Bull. Soc. Chim.*, 1924, XXXVIII, 716.

Dosage des Phosphites. — Mode opératoire. — A une solution d'acide phosphoreux neutralisé ou de phosphites, ajouter 20 à 30 cmc. d'une solution saturée de carbonate acide de sodium ou d'acétate de sodium à 10 %, puis une solution de brôme dans le bromure de potassium.

Après une demi-heure de contact, introduire un excès de liqueur titrée arsénieuse, quelques gouttes de sulfate d'indigo et doser l'excès de liqueur arsénieuse par la liqueur bromée que l'on verse jusqu'à décoloration.

La correspondance de la liqueur bromée par rapport à la liqueur arsénieuse a été déterminée par un essai préalable.

Dosage des Hypophosphites. — Mode opératoire. — Opérer comme ci-dessus, mais en employant comme alcalin la solution d'acétate de sodium et en maintenant la température de 60° pendant la demi-heure de contact avec la liqueur bromo-bromurée.

Remarques. — La méthode de MANCHOT et de STEINHAUSER donnerait des résultats exacts lorsque l'on opère sur des phosphites et des hypophosphites séparés. Il n'en serait pas de même dans le cas des mélanges de ces deux corps.

Personnellement, nous pensons que l'on aurait de meilleurs résultats en remplaçant le réactif indicateur indigo par l'hélianthine, comme on le fait assez couramment maintenant en chlorométrie. La décoloration est beaucoup plus nette avec l'hélianthine qu'avec l'indigo.

Les solutions de brôme dans le bromure de potassium n'étant pas de bonne conservation, nous pensons qu'il serait plus pratique de mettre en œuvre le procédé de MANCHOT et de STEINHAUSER en produisant le brôme, comme l'a conseillé LUCE (1) pour le dosage du phénol, en faisant agir de l'acide acétique sur un mélange de bromure de potassium et de bromate titré, puis, après réaction, de titrer le brôme en excès par iodométrie.

C'est d'ailleurs de cette façon que RUPP et KROLL (2) préconisent de titrer l'hypophosphite de calcium.

(1) LUCE. — *Journ. Pharm. et Chim.* 1923 I. 489.

(2) *Pharmaceutische Zeit.* 1911, 901.

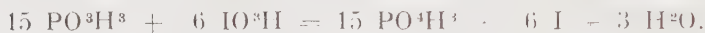
E) Procédés à l'acide iodique et aux iodates

Deux procédés différents sont à signaler :

- a) Le procédé de BRUKL et BEHR, 1924.
- b) Le procédé d'Alfred SCHWICKER, 1929.

Procédé de Brukl et Behr, 1924 (1)

Principe. — L'acide hypophosphoreux et l'acide phosphoreux réduisent l'acide iodique avec formation d'acide phosphorique et mise en liberté d'iode suivant les formules :



La réaction est quantitative : 4 Iode correspondent à 5 $\text{PO}^{\cdot}\text{H}^{\cdot}$
2 Iode correspondent à 5 PO^3H^3 .

L'iode libéré est chassé par ébullition et l'iode de l'acide iodique non attaqué est mis en liberté par addition d'iodure et d'acide sulfurique, puis titré par la solution décimale de thiosulfate de sodium.

Mode opératoire. — La solution d'acide hypophosphoreux ou d'acide phosphoreux ou de leurs sels, exempte de nitrates, est acidulée faiblement au moyen de l'acide sulfurique, puis additionnée d'une solution titrée d'acide iodique ou d'iodate de potassium ; on chasse par ébullition l'iode libéré, on laisse refroidir, on ajoute une quantité suffisante d'iodure de potassium et on titre l'iode mis en liberté au moyen d'une liqueur décimale de thiosulfate de sodium.

La séparation des deux acides phosphoreux et hypophosphoreux est basée sur l'insolubilité du phosphite bipotassique dans l'alcool, on peut ainsi le séparer par filtration. Le mélange des deux acides et de leurs sel est placé dans une capsule de

(1) BRUKL et BEHR. — D'après *Bull. Soc. Chim.*, 1924, XXXVI, 1613.

ERRATA

Page 23 : 2^e Formule, au lieu de MnO ,
lire 4 MnO^2 .

Page 96 : 19^e ligne, lire au lieu de

N..... d'iode décinormal.
N..... de thiosulfate.

24^e ligne, au lieu de

$$(25-N) - \left(\frac{10-n}{2} \right) = 20 - \left(N - \frac{n}{2} \right)$$

lire $(25-N) - \left(\frac{10-n}{2} \right) = 20 - \left(N - \frac{n}{2} \right)$

26^e ligne, au lieu de

$$20 - \left(N + \frac{n}{2} \right) \times 0,00165 \times 20$$

lire $20 - \left(N - \frac{n}{2} \right) \times 0,00165 \times 20$

porcelaine avec un léger excès de solution alcoolique de potasse (pour éviter la formation de phosphites basiques qui sont très solubles) ; on évapore à siccité, on reprend par l'alcool et l'on complète dans un ballon jaugé à 50 cmc. ; on laisse en contact pendant deux heures pour solubiliser l'hypophosphite de potassium (agiter fréquemment) ; on filtre et on dose l'acide hypophosphoreux sur une partie aliquote. On dose l'acide phosphoreux par différence.

Remarque. — Le mode de séparation des phosphites et des hypophosphites donné par BRUKL et BEHR est très compliqué et très long. Le procédé de différenciation de ce deux corps par les liqueurs d'iode exposé dans le chapitre III lui sera préféré, car il permet de doser avec beaucoup plus de facilité les phosphites et les hypophosphites lorsque ceux-ci sont mélangés.

Procédé d'Alfred Schwicker, 1929 (1)

Principe. — Le procédé d'Alfred SCHWICKER est basé sur l'oxydation de l'acide phosphoreux par l'iodate de potassium.

« On fait agir l'acide phosphoreux sur un mélange d'iodure et d'iodate de potassium. Il se dégage aussitôt de l'iode suivant la réaction :



L'iode libéré oxyde aussitôt le phosphite en phosphate.

Les ions hydrogène ici présents sont déterminés par une libération d'iode par action sur le mélange iodure et iodate titré.

» L'oxydation se poursuit aussi dans la solution devenue neutre, dans celle-ci, on trouve, en fin de réaction, du phosphate et des quantités d'iode libre équivalentes au phosphite oxydé et l'excès du mélange iodate et iodure. On acidule ensuite le mélange de réaction avec l'acide chlorhydrique et on titre l'iode libéré avec une liqueur titrée de thiosulfate de sodium.

» A la température normale et à la concentration (donnée par l'auteur), l'oxydation se fait en deux heures—deux heures et demie. A 45°, elle se fait en 15 minutes » (1).

(1) ALFRED SCHWICKER. — *Zett anal. ch.*, 1929, LXXVIII, 108.

Mode opératoire. — « Le mode opératoire est le suivant :

Dans un flacon émeri, on mesure 50 cmc. d'une solution décimale d'iodate de potassium à 3 g, 5686 par litre, un gramme d'iodure de potassium et 10 cmc. d'une solution *forte*, environ décimale, d'acide phosphoreux. Après deux heures et demie, on acidule au moyen de 10 cmc. d'acide chlorhydrique 2 N et on dose l'iode produit par le thiosulfate de sodium en solution décimale.

» Si on accomplit le dosage du phosphite à température plus élevée, on emploie pour cela un ballon gradué à col long d'environ 200 cmc., avec élargissement du col (comme l'indique la figure ci-contre donnée par l'auteur).

» On y introduit 50 cmc. d'une solution décimale d'iodate de potassium, un gramme d'iodure de potassium et 10 cmc. de la solution d'acide phosphoreux (ou d'une solution de phosphite additionnée de 1 cmc. d'acide chlorhydrique normal). On bouche le goulot du ballon avec un bouchon d'ouate qu'on humecte

ensuite de quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium à 10 %. On plonge ensuite le ballon jusqu'à la hauteur du mélange de réaction dans un B. M. à 45-50° et on l'y laisse 15 à 20 minutes.

Les moindres vapeurs d'iode qui se dégagent sont retenues par la solution d'iodure de potassium du bouchon de ouate. Après 15 à 20', on enlève le ballon du B. M., on verse sur le bouchon de ouate à plusieurs reprises quelques cmc. d'eau et on laisse couler ceux-ci dans le ballon. Le bouchon de ouate lavé est retiré ensuite et le

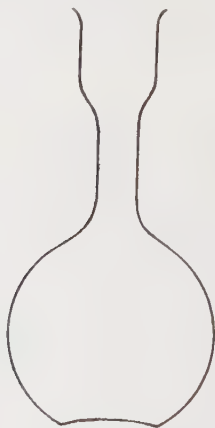


Figure du ballon dans lequel Schwicker opère son oxydation de l'acide phosphoreux par le mélange iodure et iodate

contenu du ballon refroidi est acidifié. L'iode mis en liberté est titré par le thiosulfate.

» Dans ce procédé accéléré, on emploie aussi 20 cmc. de liqueur titrée d'iode pour 10 cmc. de liqueur décimale d'acide phosphoreux (les liqueurs d'iodate utilisées correspondant exactement aux liqueurs d'iode décimales).

Si, au lieu d'une liqueur décimale d'iodate, on utilisait dans le mélange iodure et iodate une liqueur deux fois plus forte, soit une solution au cinquième normal d'iodate, l'oxydation est terminée à froid en une heure et demie. A 45-50°, comme ci-dessus, dix minutes de contact suffisent.

L'acide hypophosphoreux en tant qu'acide assez fort sépare très rapidement l'iode du mélange d'iodure et d'iodate, mais l'iode reste sans action oxydante sur l'hypophosphite formé. Cette méthode peut donc servir à mesurer iodométriquement l'acidité de l'acide hypophosphoreux pur. On peut donc doser également sans inconvénient l'acide phosphoreux par le mélange iodure et iodate en présence d'un hypophosphite ».

II. PROCÉDÉS BASÉS SUR LES PROPRIÉTÉS RÉDUCTRICES DES PHOSPHITES ET DES HYPOPHOSPHITES SUR LES SELS MÉTALLIQUES.

Les phosphites, et particulièrement les hypophosphites, sont des réducteurs puissants. Ils agissent notamment sur les sels métalliques qu'ils réduisent. Le chlorure mercurique HgCl_2 est très facilement réduit par les phosphites et les hypophosphites. La réduction donne du chlorure mercurieux si la quantité de chlorure mercurique ajoutée au phosphite ou à l'hypophosphite est en excès. La chaleur favorise la précipitation et elle est d'autant plus rapide qu'il y a plus de chlorure mercurique. Elle conduit au mercure métallique si, au contraire, ce sont les corps réducteurs qui sont en excès.

Henri Rose appliqua à l'analyse le pouvoir réducteur des

acides phosphoreux et hypophosphoreux vis-à-vis du chlorure mercurique. Par la suite, de nombreuses études de l'action réductrice de ces acides sur le chlorure mercurique furent publiées. Elles diffèrent assez peu les unes de autres et précisent surtout les conditions à remplir pour obtenir rapidement la précipitation du chlorure mercureux et son évaluation.

Nous nous contenterons de relater ici le procédé exposé dans les traités classiques et celui assez récent indiqué par M. FRANÇOIS et M^{lle} LAURE SEGUIN, en 1930.

1^o Procédé classique de dosage de l'acide hypophosphoreux par réduction du chlorure mercurique

Mode opératoire. — TREADWELL, dans son *Traité de Chimie Analytique* donne pour le dosage de l'acide hypophosphoreux par réduction du chlorure mercurique le mode opératoire suivant (1) :

« On traite la solution faiblement chlorhydrique du sel de l'acide hypophosphoreux par un excès de chlorure mercurique. Il se sépare du chlorure mercureux insoluble. Après avoir laissé reposer vingt-quatre heures à l'obscurité et à une douce chaleur(2) on filtre sur un creuset de Gooch, on lave à l'eau, on sèche à 110° et on pèse le chlorure mercureux ».

On calcule la correspondance entre la quantité de chlorure mercureux précipité et la quantité de l'hypophosphite contenue dans la prise d'essai par la réaction suivante :



$$\text{d'où } x = \frac{\text{H}^3\text{PO}^2 \quad p}{2 \text{Hg}^2\text{Cl}^2}$$

p désigne la quantité de chlorure mercureux pesée

x la quantité d'acide hypophosphoreux contenue dans la prise d'essai analysée.

(1) TREADWELL. — *Traité de Chimie Analyt.*, 1912, page 347.

(2) D'après ROSE (*Traité de Chimie Analyt. qualit.*, 1859, page 522, à froid, la précipitation complète se ferait au bout de plusieurs jours

FEIST (1) a remarqué que l'on obtient de meilleurs résultats lorsqu'on ajoute quatre fois plus de chlorure mercurique que la quantité théorique. Il faut, d'après lui, laisser le mélange en digestion pendant vingt-quatre heures à la température de 65°.

Le chlorure mercurique peut aussi servir à doser les phosphites, et FRÉSENUS (2) l'applique pour doser l'acide phosphoreux contenu dans un phosphore amorphe.

Mode opératoire. — « Dans un vase de bohème on met 100 cmc. de l'eau de lavage du phosphore amorphe, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique et un excès de dissolution de bichlorure de mercure, et l'on chauffe lentement au B. M. à environ 60°, température que l'on maintient assez longtemps. On décante un peu de liquide limpide, pour y verser encore du sublimé et s'assurer en chauffant s'il y a encore une nouvelle précipitation ; dans ce cas, il faudrait tout reverser dans le vase et continuer d'ajouter du sublimé. On rassemble le précipité de chlorure mercurieux sur un filtre pesé, on sèche à 100° et l'on calcule la quantité d'acide phosphoreux correspondant au poids de protochlorure de mercure, d'après la réaction suivante :



Deux molécules de chlorure mercurieux soit 945 g. correspondent à un molécule d'acide phosphoreux anhydre, soit 110 g.

» Lors de la précipitation du chlorure mercurieux, il faut se mettre à l'abri des rayons du soleil direct sans quoi le précipité prend une teinte grise de métal réduit ».

Remarques. — Ces procédés donnent de très bons résultats, tant pour le dosage des hypophosphites que pour celui des phosphites, mais sa mise en exécution est assez longue.

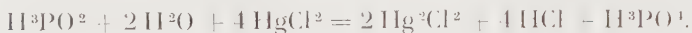
Nous avons constaté que le passage d'un hypophosphite au stade phosphite se faisait assez rapidement, tandis que l'oxydation complète en phosphate était beaucoup plus longue.

A noter que par ces procédés on peut doser un mélange d'hypophosphite et de phosphite en faisant d'abord un dosage

(1) FEIST. — D'après *Ann. Chim. Analyt.*, 1911, page 315.

(2) FRÉSENUS. — *Traité Chimie Analyt.*, 1909, tome II.

aux sels de mercure, puis un dosage des phosphates obtenus après oxydation à l'aide de l'acide nitrique. En effet, les équations, indiquées ci-dessous, montrent que pour réduire une même quantité de sel mercurique, il ne faut pas utiliser la même quantité de phosphite ou d'hypophosphite, puisqu'une molécule de ces deux corps réduisent des quantités différentes de chlorure mercurique.



2° Procédé de M. François et de Laure Seguin 1930 (1)

Principe. — M. FRANÇOIS et Laure SEGUIN, après s'être assurés que les hypophosphites traités par un excès de sel mercurique ne donnent pas de mercure mais le sel mercurieux correspondant, ont basé sur cette propriété une technique de dosage de l'hypophosphite de sodium.

« L'action réductrice qu'exerce l'acide hypophosphoreux sur le chlorure mercurique dissous aboutit à la formation de chlorure mercurieux composé parfaitement stable, insoluble, qu'il est facile de recueillir et de peser d'autant plus que dans les conditions où nous opérons, on l'obtient cristallisé ».

« En même temps que le chlorure mercurique passe quantitativement à l'état de chlorure mercurieux, l'acide hypophosphoreux passe à l'état d'acide phosphorique ».

« Il est facile d'établir par calcul que 1 g. d'hypophosphite de sodium anhydre donne lieu à la formation de 10 g. 704 de chlorure mercurieux, quantité très élevée, ce qui est avantageux pour un dosage ».

Mode opératoire. — La matière ayant été desséchée dans un exsiccateur à acide sulfurique, pendant plusieurs jours, on en pèse avec précision une prise d'essai comprise entre 0 g. 900

(1) François et L. SEGUIN. — *Journ. Pharm. et Chim.*, 1930, XI, 193.

et 1 g. On la fait passer dans une fiole jaugée de 100 cmc., la dissout dans un peu d'eau et complète au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution étant rendue homogène par agitation, on en prélève 10 cmc. pour le dosage. On fait toujours deux dosages pour plus de sécurité.

On fait écouler 10 cmc. dans une fiole conique de 125 cmc., on y ajoute 50 cmc. de solution aqueuse de sublimé à 50 g. par litre et X gouttes d'acide chlorhydrique concentré. On porte au B. M. bouillant pendant trois heures. On voit se produire du chlorure mercurieux sous forme de cristaux nacrés et la réaction qui demande plusieurs jours pour s'accomplir à froid, est complète après l'action de la chaleur, en ce sens que la liqueur filtrée ne dépose plus de chlorure mercurieux aussi longtemps qu'on la conserve.

Après refroidissement, on recueille le chlorure mercurieux sur un double filtre équilibré de 11 cm. de diamètre et le lave soigneusement. On laisse le filtre sécher à l'air libre. Toutefois, pour aider la dessiccation, il est utile de déposer, sans les déplier, les filtres gorgés d'eau sur des doubles papiers filtres, qui en absorbent une grande partie.

Noter le poids de chlorure mercurieux lorsque la pesée des filtres donne des résultats constants.

Remarques. — La méthode de M. FRANÇOIS est rigoureusement exacte pour le dosage de l'hypophosphite de sodium. Il semble possible d'opérer plus rapidement la dessiccation du précipité, en opérant, comme le conseille FRÉSENUS, à la température de 110°.

La méthode de FRANÇOIS et LAURE SEGUIN nous a servi de pair avec la méthode à l'oxydation par l'acide nitrique pour vérifier l'exactitude des méthodes iodométriques préconisées au chapitre III de notre travail.

DICKERSON et SNYDER, dans une méthode analogue aux précédentes, dosent le calomel formé par iodométrie (1).

(1) DYCKERSON et SNYDER. — *J. Am. Associat.*, 1919, VIII, 99.

CHAPITRE TROISIÈME

DU DOSAGE DES COMPOSÉS HYPOOXYGÈNES DU PHOSPHORE PAR IODOMÉTRIE

Les différents procédés de dosage des phosphites et hypophosphites étudiés précédemment, outre les inconvénients signalés par chacun d'eux, ont tous le grave défaut de ne pas permettre facilement le dosage séparé des phosphites et des hypophosphites lorsqu'ils sont mélangés, cas qui peut cependant se présenter fréquemment dans la pratique.

Il n'en est pas de même, si, comme oxydant des phosphites et des hypophosphites, on se sert de l'iode. Suivant la nature du milieu, on peut à volonté ou transformer le phosphite en phosphate ou l'hypophosphite en phosphite et en phosphate et doser ainsi aisément les phosphites et les hypophosphites, qu'ils soient isolés ou mélangés.

L'acide phosphoreux est oxydé complètement par l'iode, en un milieu alcalin convenablement choisi.

L'acide hypophosphoreux, lui, n'est oxydé par l'iode qu'en milieu *acide*. Il ne se forme aucune réaction en milieu alcalin, ni à froid, ni à chaud.

Cette propriété de l'acide hypophosphoreux permettra donc de le titrer facilement, même mélangé à l'acide phosphoreux.

A. — HISTORIQUE DES DOSAGES DE L'ACIDE PHOSPHOREUX ET DE L'ACIDE HYPOPHOSPHOREUX PAR IODOMÉTRIE.

LEHMANN, en 1900, pour doser le sublimé contenu dans les objets de pansements, emploie une quantité connue et en excès de phosphite, et dose le phosphite non oxydé par iodométrie (1).

En 1903, RUPP et FINCK opèrent le dosage des phosphites en un milieu rendu alcalin par l'addition de carbonate acide de sodium. Ils laissent en contact pendant deux heures, à l'obscurité, le mélange d'iode de phosphite et de carbonate acide, puis ils dosent, *sans aciduler*, l'excès d'iode par l'hyposulfite de sodium (2).

Quant aux hypophosphites, ces auteurs les oxydent par un contact prolongé de l'iode en milieu sulfurique et à froid. Cette oxydation transforme les hypophosphites en phosphites. RUPP et FINCK continuent néanmoins l'oxydation en milieu alcalin pour arriver au stade phosphate. Pour cela, ils neutralisent l'acide sulfurique par du carbonate acide de sodium en léger excès et au bout de deux nouvelles heures de contact, ils dosent l'excès d'iode par l'hyposulfite de sodium N/10 (3).

En 1908, STEELE (4) dit que la présence d'acétate alcalin accélère la réaction d'oxydation du phosphite par l'iode.

BOYER et BAUZIL (5) ont repris l'étude détaillée de la technique de RUPP et FINCK. Ils trouvent d'abord qu'il n'est pas nécessaire d'opérer à l'obscurité, la lumière étant sans action sur le mélange iode, phosphite et carbonate acide.

Ils ont étudié l'influence de la plus ou moins grande quantité

(1) LEHMANN. — *Journal de Pharm. et Chim.*, 1900, XI, 545.

(2) RUPP et FINCK. — 1902, *A. Ch. G.*, XXXV, 3691.

(3) RUPP et FINCK. — *Archiv. de Pharm.*, CCXI, 663.

(4) STEELE. — *Mem. Soc.*, 1908, XCIII, 2203.

(5) BOYER et BAUZIL. — *Journ. de Pharm. et Chim.*, 1918, XVIII, 321-24.

de carbonate acide dans la réaction et ils ont trouvé que la plus ou moins grande quantité de ce corps n'avait guère d'influence.

Ils reprochent surtout à RUPP et FINCK d'opérer le dosage de l'iode en excès par le thiosulfate de sodium en un milieu alcalin.

BOYER et BAUZIL, en faisant le titrage de l'excès d'iode en milieu acide, ont trouvé qu'il n'était pas nécessaire d'effectuer le dosage des hypophosphites en deux temps, comme le recommandaient RUPP et FINCK, attendu que par le contact de douze heures, à froid, en milieu sulfurique, qui transforme complètement l'hypophosphite en phosphite, la quantité d'iode fixée est égale à celle qu'il faut employer pour arriver au stade phosphate si, la réaction en milieu acide étant terminée, on continue l'action de l'iode dans un milieu rendu alcalin par addition de carbonate acide de sodium.

BOYER et BAUZIL enfin, ont essayé de remplacer le carbonate acide alcalin par les alcalis libres et carbonatés. Ils en ont conclu que le carbonate acide leur était préférable.

Assez récemment, en 1930, SCHWICKER démontra que la durée de contact de l'iode avec le phosphite à oxyder peut être ramenée de 10 à 30 minutes. Pour cela, on verse *goutte à goutte* des quantités déterminées de potasse N, d'ammoniaque N, ou de borate d'ammonium (1).

B. DOSAGE DE L'IODE EN MILIEU ALCALIN

La propriété de l'acide phosphoreux de s'oxyder par l'iode en un milieu rendu alcalin par un carbonate acide, un acétate ou un borate, nous a conduit à étudier comment se comportait le dosage de l'iode en ces divers milieux.

De nombreux auteurs ont signalé déjà que l'iode se détec-

(1) SCHWICKER. — *Zeit. f. anal. chim.*, 1929, tome LXXVIII, 103 et 108

minait incorrectement par les liqueurs titrées de thiosulfate de sodium en milieu alcalin. Nous venons de voir que BOYER et BAUZIL reprochent avec raison à RUPP et FINCK d'opérer le dosage de l'excès d'iode sans avoir préalablement acidifié.

Pour effectuer nos expériences, nous sommes partis de liqueurs titrées de thiosulfate de sodium et de liqueur arsénieuse. Nous avons fait agir ces deux liqueurs sur des solutions d'iode en présence de quantités variables de carbonate acide, d'acétate de sodium et de borate de sodium.

1° Liqueur titrée de thiosulfate de sodium N 10

Cette liqueur doit renfermer 24 g, 80 de thiosulfate de sodium à 5 molécules d'eau, par litre. Le thiosulfate de sodium employé sera grossièrement pulvérisé et abandonné pendant vingt-quatre heures sur un papier filtre pour éliminer l'eau hygroscopique.

Il peut y avoir incertitude au sujet du titre exact de cette solution en raison du degré de pureté et d'hydratation du sel utilisé et surtout parce que la liqueur est sujette à s'altérer. Aussi prépare-t-on ordinairement une solution approximative avec 25 g. de thiosulfate de sodium, par exemple. On la vérifie et l'équilibre environ une huitaine de jours après sa préparation.

Ce délai a pour but de permettre au gaz carbonique en solution dans l'eau employée de réagir suivant l'équation :



Si on titrait trop vite la liqueur avant la disparition complète du gaz carbonique, son titre augmenterait légèrement, parce que l'anhydride sulfureux formé consomme deux fois plus d'iode que le thiosulfate de sodium dont il provient.

Lorsqu'on veut employer la liqueur de thiosulfate aussitôt sa préparation, on conseille de lui ajouter I à II gouttes de soude N pour annihiler l'action du gaz carbonique.

Une cause plus importante d'altération serait due à l'intervention de diverses moisissures. On évite l'action de ces dernières

en ajoutant, soit 10 cmc. d'alcool amylique (1), soit 1 g. de borate de sodium (2) avant de compléter à un litre.

La solution qui a servi à nos essais a été obtenue en dissolvant 25 g. de thiosulfate de sodium cristallisé et pur dans de l'eau distillée récemment bouillie, additionnée de 11 gouttes de liqueur N de soude et de 10 cmc. d'alcool amylique et complétant à un litre.

Le titre exact de cette solution a été déterminé en partant de l'acide sulfurique N/10 que l'on ajoute à un mélange d'iodure de potassium et d'iodate de potassium.

Cette liqueur conservée en un flacon en verre jaune n'avait pas varié de titre au bout de dix mois.

2° Liqueur titrée arsénieuse alcaline N/10

La liqueur arsénieuse qui a servi à nos essais a été préparée en dissolvant 4 g. 948 d'anhydride arsénieux pur, porcelanique, exempt de sulfure, dans 5 à 10 cmc. de lessive de soude des savonniers additionnés d'environ 50 cmc. d'eau distillée. On neutralise ensuite la soude par addition goutte à goutte d'acide chlorhydrique concentré en présence d'une goutte d'hélianthine jusqu'à coloration rose persistante. On ajoute ensuite à cette liqueur 20 g. de carbonate acide de potassium préalablement dissous dans 200 cmc. d'eau et on complète à un litre.

Pour éviter l'emploi de la soude qu'il faut ensuite neutraliser par de l'acide chlorhydrique, nous avons essayé de dissoudre directement les 4 g. 948 d'anhydride arsénieux dans 70 à 80 cmc. d'eau additionnés des 20 g. de carbonate acide de potassium prescrits. La température utilisée pour cette dissolution devant être relativement basse (inférieure à 50°) pour éviter la transformation du carbonate acide en carbonate neutre, il nous a été difficile de dissoudre complètement l'anhydride arsénieux dans le carbonate acide. Aussi, avons-nous préféré l'emploi de

(1) MAYR et KERSCHBAUN. — *Zeit. analyt. chim.*, 1928, p. 321

(2) BOUGAULT. — *Journal de Pharm. et Chim.* 1932, XV, 529.

la lessive de soude qui dissout très bien l'anhydride arsénieux. De plus, sa neutralisation par l'acide chlorhydrique en présence d'une goutte d'hélianthine est une opération facile. Elle produit dans la liqueur une petite quantité de chlorure de sodium qui ne gêne nullement l'usage de cette liqueur.

3° Les indicateurs

Ordinairement, en iodométrie, on peut se rendre compte de la fin de la réaction par la simple décoloration du liquide à titrer ou inversement, par l'apparition d'une légère teinte jaune produite par une goutte de liqueur d'iode ajoutée en excès.

Outre cette simple coloration ou décoloration, l'indicateur le plus utilisé en iodométrie est l'empois d'amidon.

Nous avons obtenu un empois d'amidon de bonne conservation en le préparant et en le conservant de la façon suivante :

Dans 800 à 900 cmc. d'eau distillée maintenue à l'ébullition, on verse peu à peu 2 g. d'amidon ou de fécule délayée dans 100 cmc. d'eau froide. On continue à faire bouillir pendant 30 minutes. Après refroidissement, on complète à 1000 cmc. et on ajoute par litre 0 g. 05 de bi-iodure de mercure pour en assurer la conservation.

L'empois d'amidon donne une fin de réaction bien nette avec la liqueur de thiosulfate de sodium. Nous avons constaté, à la suite de M. CARREZ (1), qu'il n'en était pas tout à fait de même avec la liqueur arsénieuse. Si l'on verse l'iode dans l'arsénite, il apparaît avec l'empois d'amidon, ajouté au mélange à titrer en fin de dosage, un peu avant le virage définitif, une coloration violacée que l'on pourrait prendre pour le terme final du dosage. Si l'on a soin d'agiter énergiquement le vase dans lequel se trouve la liqueur à titrer, cette teinte violacée pâlit rapidement pour devenir presque imperceptible, et faire place à une teinte bleu franc au terme exact de la réaction. La même incertitude dans le terme de la réaction apparaît encore si l'on verse la liqueur arsénieuse dans la solution d'iode additionnée de carbonate acide de potassium ou de sodium.

(1) CARREZ, — Thèse de Pharmacopat Supérieur. Lyon 1893, p 196.

En possession de ces liqueurs titrées, nous avons procédé aux essais suivants et étudié :

a) *L'influence des carbonates acides et du sesquicarbonate d'ammonium sur le dosage de l'iode par le thiosulfate de sodium et par la liqueur arsénieuse alcaline décinormale.*

1°) 10 cmc. de liqueur décinormale d'iode ont été successivement additionnés de 10, 20, 30 cmc. d'une solution au 1/10 de carbonate acide de sodium, de carbonate acide de potassium ou de sesquicarbonate d'ammonium. On titre de suite et rapidement cet iode en versant dans le mélange une liqueur décinormale de thiosulfate de sodium sans avoir préalablement neutralisé ou acidifié le milieu.

Les résultats trouvés sont condensés dans le tableau ci-après.

Volume de solution de carbonate acide utilisé	Vol. de thiosulfate N/10 versé	Solutions de carbonate acide		
		Carbonate acide de potassium	Carbonate acide de sodium	Sesquicarbo- nate d'am- monium
10 cmc. solution 1/10	8,2	8,4	6,4	
20 cmc. solution 1/10	8	8,2	6,1	
30 cmc. solution 1/10	7,7	7,9	5,7	

2°) Inversement, si au lieu de verser la liqueur de thiosulfate dans la solution alcaline d'iode, on verse l'iode dans la liqueur de thiosulfate additionnée de quantités variables de carbonate acide de potassium, sodium ou de sesquicarbonate d'ammonium, on trouve les résultats ci-dessous :

Volume de solution de carbonate acide utilisé	Solution de carbonate acide		
	($\text{O}^3\text{I} \cdot \text{K}$)	CO^3HNa	Sesquicarbo- nate d'am- monium
10 cmc. de solution 1/10	10,5	10,4	13,4
20 cmc. de solution 1/10	11,1	10,9	16,2
30 cmc. de solution 1/10	11,6	11,3	16,5

3° Le volume de solution décimale de thiosulfate utilisé dépend encore de la vitesse d'affusion de cette liqueur (1). En effet, si au lieu de doser l'iode de suite et rapidement, on verse la liqueur de thiosulfate goutte à goutte, dans un mélange contenant 10 cmc. de solution décimale d'iode, 10 cmc. de solution au 1/10 de carbonate acide de potassium, on trouve pour une affusion de liqueur titrée de thiosulfate d'une durée de 10 à 15 minutes, un volume utilisé de cette liqueur égal à 7 cmc, 6 au lieu de 8 cmc, 2 : volume fixé si le titrage a été effectué de suite et rapidement.

4° Si, à la place de la liqueur de thiosulfate, on utilise dans les cas précédents une liqueur arsénieuse alcaline à 4 g, 948 d'anhydride arsénieux par litre, on retrouve dans chacun de ces essais les 10 cmc. de liqueur décimale d'iode.

On retrouve également dans les cas précédents la quantité d'iode versée si l'on a soin d'acidifier le milieu par 5 à 10 cmc. d'acide acétique, avant d'utiliser la liqueur titrée de thiosulfate.

Ces faits confirment bien qu'il est impossible de doser directement l'iode en liqueur rendue alcaline par un carbonate acide (2). Dans ce cas, on s'expose à une erreur et celle-ci est d'autant plus importante que le milieu est rendu plus alcalin et que l'affusion du thiosulfate est plus lente.

Cette erreur peut s'expliquer par la formation d'hypoiodite qui agit sur le thiosulfate de sodium suivant l'équation :



On trouve en effet du sulfate dans les produits de la réaction.

Cette oxydation du thiosulfate en sulfate nécessite deux fois plus d'iode que la transformation normale du thiosulfate en tétrathionate, cas qui se présente lorsqu'on dose l'iode en milieu neutre ou faiblement acide.

b) *Influence des acétates sur le dosage de l'iode par le thiosulfate.*

Les essais précédents ont été effectués aussi avec des solutions d'acétate de potassium et d'acétate de sodium. Quelle que soit

(1) J. BOUGAULT. — *Journal de Pharmacie et Chimie*, 1917, t. XVI, p. 33.

(2) WAVELET. — *Bulletin de la Société Chimique du Nord*, 1894, page 113.

la teneur en acétate de la liqueur d'iode à doser, on n'obtient aucune différence de résultat entre l'emploi de la liqueur décimale de thiosulfate de sodium ou la liqueur arsénieuse.

On peut donc, dans ce cas, utiliser l'une ou l'autre de ces liqueurs que l'on opère dans un sens ou dans l'autre, soit que l'on verse le thiosulfate dans l'iode ou inversement l'iode dans le thiosulfate.

La solution officinale d'acétate d'ammoniaque possédant un léger excès de sesquicarbonate d'ammonium donne des résultats légèrement incorrects avec la liqueur de thiosulfate de sodium. Il faudra donc, si on veut utiliser cette liqueur, neutraliser ou acidifier légèrement le mélange à doser par addition d'acide acétique.

c) Influence des borates alcalins sur le dosage de l'iode par le thiosulfate de sodium.

Les mêmes essais que précédemment ont été effectués avec les borates alcalins et particulièrement avec le borate de sodium.

1°) Si l'on dose par le thiosulfate de sodium en solution décimale une liqueur d'iode boratée, on trouve des résultats inférieurs aux résultats exacts. Ainsi 10 cmc. d'une liqueur décinormale d'iode ont été additionnés de 5, 10, 20, 30 cmc. d'une solution tiède au 1/10 de borate de sodium pur, soit de 0 g. 50, 1, 2, 3 grammes de ce corps.

On dose de suite et rapidement cet iode par une liqueur de thiosulfate de sodium.

Les résultats trouvés dans ces essais sont consignés dans le tableau suivant :

Volume de solution tiède au 1/10 de borate de sodium utilisé	Volume de liqueur décinormale de thiosulfate de sodium versée
5 cmc. de solution 1/10 borate....	9 cmc. 25
10 cmc. de solution 1/10 borate....	8 cmc. 70
20 cmc. de solution 1/10 borate....	8 cmc. 35
30 cmc. de solution 1/10 borate....	8 cmc. 15

Chacun de ces essais a été effectué avec 10 cmc. de liqueur décinormale d'iode, une quantité variable de solution tiède au 1/10 de borate de sodium pur et q.s. eau distillée pour 50 cmc.

On dose de suite et rapidement l'iode par une liqueur titrée de thiosulfate de sodium sans avoir préalablement acidifié ou neutralisé le milieu.

2^o) Inversement, si au lieu de verser la liqueur de thiosulfate dans la solution alcaline d'iode, on verse maintenant l'iode dans la liqueur de thiosulfate additionnée de quantités variables de borate de sodium, on obtient les résultats suivants :

Volume de solution tiède au 1/10 de borate de sodium utilisé	Volume d'iode N/10 versé
5 cmc. de solution au 1/10 borate..	10 cmc. 05
10 cmc. de solution au 1/10 borate..	10 cmc. 10
20 cmc. de solution au 1/10 borate..	10 cmc. 20
30 cmc. de solution au 1/10 borate..	10 cmc. 30

3^o) Le volume de solution décinormale de thiosulfate utilisé dans le dosage de la liqueur d'iode boratée dépend encore de la vitesse d'affusion de cette liqueur ou du temps de contact pendant lequel on laisse en présence la liqueur d'iode et la solution boratée.

Si 10 cmc. de liqueur décinormale d'iode sont additionnés de 20 cmc. de solution 1/10 de borate de sodium et de q.s. 50 cmc. eau distillée ; il ne faut plus que 7 cmc. 55 de liqueur décinormale de thiosulfate pour obtenir la décoloration du mélange à la condition d'amener le thiosulfate goutte à goutte et lentement (durée d'affusion de la liqueur de thiosulfate : 10 minutes environ).

Si le titrage était fait de suite et rapidement, il faudrait 8 cmc. 35 de liqueur de thiosulfate.

Les mêmes essais que ceux indiqués au premier paragraphe ont été effectués, mais en laissant cette fois la liqueur d'iode en contact avec la solution boratée un quart d'heure environ avant de la titrer par la liqueur décinormale de thiosulfate.

Les résultats obtenus dans ces essais sont tous inférieurs aux résultats précédents, comme le montre le tableau suivant :

Volume de solution tiède de borate au 1/10	Volume de thiosulfate de sodium N/10 versé	
	Titrage fait de suite et rapidement	Titrage effectué après 15' de contact
5 cmc d'une solution 1/10	9 cmc. 25	8 cmc. 70
10 cmc. d'une solution 1/10	8 cmc. 70	8 cmc. 40
20 cmc. d'une solution à 1/10	8 cmc. 35	8 cmc. 20
30 cmc. d'une solution 1/10	8 cmc. 15	7 cmc. 80

4^o) On retrouve intégralement les 10 cmc. de liqueur d'iode utilisés dans chacun des essais précédents, si l'on a soin d'acidifier légèrement la liqueur iodée avant le titrage de celle-ci par la solution décimale de thiosulfate de sodium.

Le borate de sodium utilisé dans chacun des essais précédents est un borate de sodium obtenu pur par un grand nombre de cristallisations successives. Ce borate de sodium est exempt de carbonate, car 10 cmc. des eaux mères des dernières cristallisations additionnés de 10 cmc. de liqueur d'iode décimale nécessitent chaque fois 9 cmc. 1 de liqueur décimale de thiosulfate de sodium pour être décolorés. En effet, si le borate de sodium utilisé contenait du carbonate de sodium, celui-ci plus soluble resterait dans les premières eaux mères et celles-ci additionnées de 10 cmc. de liqueur d'iode nécessiteraient un volume plus faible de thiosulfate de sodium pour être décolorées.

Ces faits semblent indiquer que le borate de sodium se comporte comme les carbonates acides en présence de l'iode. Si l'on veut titrer directement une solution d'iode boratée, on s'expose à commettre une erreur d'autant plus forte que la concentration en borate de la liqueur à titrer est plus élevée, et l'addition de la liqueur de thiosulfate plus lente.

Il faut donc avoir soin d'acidifier le milieu, par addition d'acide acétique, avant d'opérer le titrage de l'iode par le thiosulfate de sodium.

5°) Si, comme nous l'avons fait précédemment, nous remplaçons la liqueur titrée de thiosulfate par la liqueur arsénieuse, nous trouvons les résultats ci-dessous :

Volume de solution saturée à froid de borate de sodium utilisé pour 10 cmc. de liqueur décimale d'iode	Volume de liqueur arsénieuse décimale versée après un contact de :	
	15 minutes	1 heure
5 cmc. de solution boratée saturée.	10 cmc.	10 cmc.
10 cmc. de solution boratée saturée.	10 cmc.	10 cmc.
20 cmc. de solution boratée saturée.	10 cmc.	10 cmc.
50 cmc. de solution boratée saturée.	9 cmc. 9	9 cmc. 6

De ces chiffres, il résulte que, dans la limite de nos essais, on peut titrer directement l'iode en milieu boraté par la liqueur décimale arsénieuse, à condition qu'en présence de 10 cmc. de liqueur décimale d'iode, il n'y ait guère plus de 20 cmc. de solution saturée de borate de sodium.

Conclusions. — Les résultats obtenus dans les essais effectués nous amènent aux conclusions suivantes, relatives au dosage de l'iode en milieu alcalin.

a) Pour titrer une liqueur d'iode rendue alcaline par un carbonate acide ou un sesquicarbonate d'ammonium, il faut employer une liqueur arsénieuse décimale.

Il est possible, néanmoins, d'utiliser la liqueur de thiosulfate de sodium décimale, en ayant soin au préalable d'acidifier légèrement la liqueur que l'on veut titrer.

b) Si on veut titrer une liqueur d'iode tenant en solution une quantité quelconque d'acétate de sodium, de potassium ou d'acétate d'ammonium, on peut utiliser indistinctement une solution de thiosulfate de sodium décimale ou la liqueur arsénieuse alcaline en milieu carbonate acide.

Néanmoins, si la liqueur d'iode a été additionnée d'une solution officinale d'acétate d'ammoniaque, il faut la titrer de préférence avec une liqueur arsénieuse alcaline ou par le thiosulfate de sodium, après neutralisation du milieu par addition d'acide acétique.

c) Enfin, si la liqueur d'iode à titrer est une liqueur boratée, il faudra n'utiliser la liqueur décimale de thiosulfate de sodium qu'à la condition d'avoir préalablement acidifié légèrement le milieu à titrer. On peut également utiliser directement la liqueur arsénieuse N/10 à la condition que la liqueur d'iode à titrer ne soit pas trop boratée.

C. — DOSAGE DE L'IODE EN MILIEU ACIDE

La neutralisation indispensable, avant titrage au thiosulfate de sodium, des solutions sodiques ou ammoniacales d'iode qui serviront dans une partie de nos essais, nous a conduit à étudier dans quelles conditions il fallait effectuer le dosage de l'iode, en milieu acide, par les liqueurs décimales de ce sel.

Nous avons effectué pour cela les essais suivants :

a) 10 cmc. de liqueur décimale d'iode ont été additionnés de q.s. 50 cmc. d'eau distillée et d'une quantité déterminée de 1, 2, 5 cmc. d'acide sulfurique concentré, d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique cristallisable introduits goutte à goutte.

Dans le mélange, on verse goutte à goutte une liqueur décimale de thiosulfate de sodium jusqu'à décoloration.

Dans chacun de ces essais, il a fallu verser 10 cmc. de liqueur de thiosulfate de sodium décimale.

b) 10 cmc. d'une liqueur décimale de thiosulfate de sodium ont été additionnés de 1, 2 ou 5 cmc. des acides sulfurique, chlorhydrique et acétique et de q.s. 50 cmc. d'eau distillée. Sans tarder, on y verse goutte à goutte une liqueur décimale d'iode jusqu'à légère coloration jaune. On a trouvé :

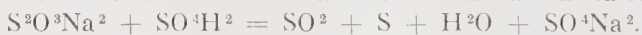
Volume d'acide introduit goutte à goutte dans la liqueur de thiosul- fate décimale.	Nature de l'acide ajouté au thiosulfate		
	Acide chlo- rhydrique	Acide sul- furique	Acide acétique
1 cmc. d'acide	10,3	10,3	10
2 cmc. d'acide	10,5	10,9	10
5 cmc. d'acide	10,8	14	10

c) Le volume de liqueur décimale de thiosulfate de sodium utilisée, dans ce deuxième cas, dépend encore de la durée d'affusion de la liqueur d'iode ou du temps de contact entre le thiosulfate et l'acide utilisé. Ainsi, des essais suivants effectués avec l'acide chlorhydrique, il résulte que le volume d'iode utilisé est plus grand si on laisse le thiosulfate en contact avec l'acide pendant 5 minutes, que lorsque le titrage se fait immédiatement.

Les résultats obtenus dans les deux cas sont transcrits dans le tableau récapitulatif suivant :

Volume d'acide chlorhydrique utilisé	Temps de contact du thiosulfate et de l'acide	
	Dosage immédiat par la liqueur d'iode	Titration après un contact de cinq minutes
1 cmc. acide conc....	10,3	11,2
2 cmc. acide conc....	10,5	12,2
5 cmc. acide conc....	10,8	13,1

Dans chacun des essais acidifiés par un acide minéral, il s'est formé un précipité de soufre produit par la décomposition en milieu acide fort du thiosulfate de sodium suivant la formule :



Il s'est donc formé dans cette réaction de l'anhydride sulfureux et du soufre qui, tous deux, absorbent de l'iode, d'où la différence trouvée dans le dosage.

Conclusions. — Si la solution à titrer est acidulée par addition d'acides sulfurique ou chlorhydrique, il faut obligatoirement, pour avoir un titrage correct, verser la solution de thiosulfate de sodium dans la liqueur d'iode.

Si la solution à titrer est acidulée par l'acide acétique, on peut verser indistinctement l'iode dans le thiosulfate ou le thiosulfate dans l'iode.

Le thiosulfate de sodium, étant décomposé comme nous l'avons vu plus haut, par action des acides minéraux forts, il ne faudra donc jamais, en iodométrie, ajouter ce thiosulfate en excès dans une liqueur acidulée par un acide minéral en vue d'en titrer l'excès par une liqueur d'iode.

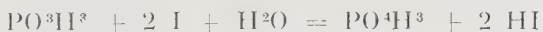
I. — DOSAGE DES PHOSPHITES

PAR IODOMÉTRIE

Après avoir rappelé, dans une première partie, les différents modes de dosage des phosphites et des hypophosphites, nous allons, maintenant que nous savons comment il faut effectuer les dosages d'iode en milieu alcalin suivant la nature de ce milieu, faire une étude d'ensemble des méthodes de dosage des phosphites et hypophosphites par iodométrie.

On sait que les phosphites sont oxydés par l'iode en milieu alcalin convenablement choisi, alors que dans ces conditions, les hypophosphites restent inaltérés. Pour oxyder ces derniers, il faut opérer en milieu acide.

La formule d'oxydation de l'acide phosphoreux par l'iode est la suivante :



Nous étudierons successivement :

a) L'action de l'iode sur les phosphites en différents milieux alcalins ;

b) L'action de certains corps susceptibles de modifier le temps de la réaction ;

c) Comme conclusion, nous donnerons une technique de dosage des phosphites par iodométrie, applicable aux phosphites solubles et insolubles dans l'eau,

A) Action de l'iode sur les phosphites en milieux alcalins différents

C'est sur le phosphite de sodium que nous étudierons cette action. Nous passerons successivement en revue l'action des divers alcalis sur l'oxydation de ce corps par l'iode.

1^o Action de la soude et de la potasse

BOYER et BAUZIL, en 1918 (1), disent, qu'en présence de soude N, l'iode n'oxyde que très légèrement le phosphite, alors, qu'en 1930, SCHWICKER arrive à une oxydation complète en employant, pour un volume de 30 à 40 cmc. d'iode, 3 cmc. d'alcali N (2). Cet auteur a soin de n'ajouter l'alcali que goutte à goutte et en agitant après chaque affusion.

Nous avons refait les expériences de ces auteurs, tantôt en nous plaçant dans les mêmes conditions qu'eux et tantôt en les modifiant plus ou moins.

BOYER et BAUZIL opèrent avec une quantité de soude invariable, qu'ils introduisent d'un seul coup dans le mélange de phosphite et d'iode. Dans ces conditions, ils trouvent que l'oxydation du phosphite n'est jamais complète et qu'elle augmente légèrement avec le temps de contact.

Reprenant leurs essais, nous avons de plus fait varier les quantités de soude utilisées, mais toujours en procédant comme eux, c'est-à-dire en versant la soude en une seule fois.

10 cmc. d'une solution au 1 % de phosphite de sodium sont additionnés de 10 cmc. de liqueur N/10 d'iode et d'une quantité variable d'une liqueur N de soude ajoutée en une seule fois. On laisse en contact dans un flacon bouché émeri pendant un temps variable et on dose l'excès d'iode par le thiosulfate après avoir acidulé par addition de 10 cmc. d'acide acétique.

(1) BOYER et BAUZIL. — *Journ. de Pharm. et Chim*, 1918, XVIII, 321-24.

(2) SCHWICKER. — *Zeit. f. analyt. chim.*, 1929, LXXVIII, 103-108.

Voici les résultats que nous avons obtenus :

Volume de soude ou de potasse N versée en une seule fois pour un volume total de 30 cmc. et pour 10 cmc. de liq. d'iode N/10	Temps de contact de l'iode et du phosphite en milieu sodique							
	1'	5'	15'	30'	1 h.	2 h.	3 h.	3h ½
1 cmc. de liqueur N 10.....	3,5	5,6	6,0	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3
2 cmc. de liqueur N 10.....	4,5	6,3	6,6	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
5 cmc. de liqueur N 10.....	4,8	6,6	6,8	8,1	8,3	8,3	8,3	8,3
1 cmc. de liqueur N.....	4,0	5,5	5,9	7,5	8,0	8,2	8,2	8,2
2 cmc. de liqueur N.....	3,2	3,6	4,1	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
5 cmc. de liqueur N.....	2,2	2,6	2,8	3,0	3,6	3,6	3,6	3,6

Volume d'iode N/10 consommé.

Dans tous ces essais, il fallait trouver 8 cmc. 30.

Ce tableau montre nettement qu'en ajoutant, d'un seul coup, une quantité de soude N, de l'ordre de celle utilisée par BOYER et BAUZIL, et en laissant deux heures de contact, on ne peut arriver, comme l'ont reconnu ces auteurs, à transformer complètement les phosphites en phosphates.

Néanmoins, on peut arriver à une oxydation complète au bout de 1 heure de contact, avec une alcalinité équivalente à 5 cmc. de liqueur N/10 d'alcali dans les conditions de l'expérience.

En faisant varier les quantités de phosphite, mais en conservant toujours la même alcalinité pour une même quantité d'iode et un même volume total, nous avons constaté que le phosphite était oxydé complètement au bout de 1 heure de contact.

SCHWICKER, contrairement à BOYER et BANZIL, dit que l'oxy-

dation du phosphite en phosphate peut se faire complètement et en 30 minutes en présence d'une liqueur alcaline N. Il faut pour cela ne verser l'alcali que *goutte à goutte* et dans la proportion de 1/10 du volume de liqueur d'iode N/10 employé. Il insiste sur le fait qu'après addition de chaque goutte d'alcali, il faut faire subir au flacon un mouvement de rotation circulaire.

Nous avons effectué des essais en nous plaçant dans les conditions recommandées par l'auteur et avons trouvé les résultats suivants :

10 cmc. de solution 1 % de phosphite de sodium sont additionnés de 10 cmc. de liqueur N/10 d'iode, de 10 cmc. d'eau distillée et de 1 cmc. de liqueur N de soude versée goutte à goutte et très lentement (une goutte en 30 secondes, ce qui a exigé à peu près dix minutes).

Au bout d'une demi-heure de contact, on acidifie avec 10 cmc. d'acide acétique et dose l'excès d'iode par une liqueur N/10 de thiosulfate de sodium. Il a été fixé 8 cmc. 3 d'iode N/10 : chiffre qu'il fallait trouver.

Le même essai effectué sur 5 cmc. de solution du même phosphite et 5 cmc. d'eau distillée a donné une fixation d'iode de 4 cmc. 15.

Si, au lieu de 10 cmc. de liqueur N/10 d'iode, on en utilise 20 cmc. en maintenant constante la quantité de liqueur N de soude utilisée et le temps d'affusion de celle-ci, le volume d'iode fixé est légèrement inférieur à celui qu'il fallait trouver : 8 cmc. 15 au lieu de 8 cmc. 30.

Une quantité de soude N supérieure à 1 cmc. de liqueur N pour 10 cmc. de liqueur d'iode ne donne pas non plus de résultats exacts. En effet, si on utilise 2 cmc. de liqueur N de soude en maintenant la vitesse d'affusion de l'alcali à une goutte par 30 secondes, on obtient au bout d'une demi-heure de contact une fixation de 7 cmc. 9 d'iode au lieu de 8 cmc. 30. Avant d'ajouter l'acide acétique, le mélange avait pris une teinte jaune pâle, alors que dans tous les essais précédents, il avait gardé la couleur de la liqueur d'iode.

Enfin, si l'on augmente la vitesse d'affusion de l'alcali N de façon à ce qu'un cmc. de celui-ci soit ajouté, goutte à goutte et en agitant, en 1 minute 1/2 à 2 minutes, on remarque qu'au bout d'une demi-heure de contact, il n'a été fixé que 7 cmc. 6, d'iode N/10 au lieu de 8 cmc. 3 qu'il fallait trouver.

Pour éviter l'action trop brutale de la soude N, nous avons pensé qu'il serait bon de la remplacer par un volume équivalent de soude N/10, versée goutte à goutte et en agitant. Nous nous sommes aperçus que dans le cas où l'affusion de ces 10 cmc. se fait en 2 minutes, la quantité d'iode fixée après 30 minutes de contact était 8 cmc. 30.

Dans tous ces essais, nous avons fait usage d'une liqueur N de soude préparée avec de la soude pure et non pas à partir d'une lessive de soude commerciale.

Conclusions. — De ces essais, il résulte que l'on peut obtenir une oxydation complète du phosphite en phosphate par l'iode en milieu sodique de deux manières :

a) On peut, pour cela, utiliser 5 cmc. de liqueur décimale de soude versée en une seule fois pour un volume total de 30 cmc. renfermant 10 cmc. de liqueur décimale d'iode.

Dans ce cas, il faut opérer avec une alcalinité du milieu bien définie. Si l'on dépasse l'alcalinité voulue, et si inversement l'on se contente d'une alcalinité plus faible, l'oxydation devient imparfaite.

b) On peut aussi, comme l'indique SCHWICKER, opérer avec de la soude normale ajoutée goutte à goutte et très lentement à la dose de 1 cmc. de soude normale pour 10 cmc. de liqueur décimale d'iode.

Dans ce cas, il faut se mettre dans les conditions exactes, prescrites par l'auteur, sinon l'oxydation devient également imparfaite. Il est difficile toutefois de se rendre compte si l'apport de la soude n'a pas été trop brutal.

Aussi, conseillons-nous, pour être moins tributaire du temps d'affusion de l'alcali dans l'iode, d'utiliser une solution décimale alcaline qui agira plus lentement et moins brutalement que l'alcali normal, même versé goutte à goutte, lentement et en agitant.

2^o Action de l'ammoniaque

SCHWICKER (1) recommande aussi l'emploi de l'ammoniaque en solution normale pour l'oxydation des phosphites par l'iode. Il l'emploie à la dose de 1 cmc. d'ammoniaque normal pour 10 cmc. de liqueur d'iode et l'obtient par action de la soude normale, versée goutte à goutte, sur une solution au 1/10 de chlorure d'ammonium.

Nous avons employé le même mode opératoire en utilisant 10 cmc. d'iode et en faisant varier un peu les quantités d'alcali et en laissant en contact pendant des temps différents.

Ensuite, désireux de voir l'action d'un excès d'ammoniaque sans augmenter le volume final, nous avons remplacé le mélange de chlorure d'ammonium et de soude normale par de l'ammoniaque à 20 %, solution environ 10 N ajoutée goutte à goutte et en agitant.

10 cmc. d'une solution à 1 % de phosphite de sodium sont additionnés de 10 cmc. de liqueur N/10 d'iode, de 5 cmc. de solution au 1/10 de chlorure d'ammonium et de 15 cmc. d'eau distillée et enfin goutte à goutte d'un volume déterminé de soude N. On laisse en contact pendant des temps différents. On acidifie par de l'acide acétique et on dose l'excès d'iode par une liqueur N/10 de thiosulfate de sodium.

Voici en un tableau les résultats obtenus dans ces divers essais. Dans un certain nombre de ceux-ci, nous avons remplacé, comme il a été dit plus haut, la soude N et le chlorure d'ammo-

(1) SCHWICKER. — *Zeit Anal. Chim.*, 1929, LXXVIII, 105.

nium par des volumes déterminés de solution ammoniacale à 20 %.

Volume d'ammoniaque employé versé goutte à goutte	Poids de NH ³ pur	Temps de contact de l'iode et du phosphite en milieu ammoniacal					
		5'	15'	30'	1 h.	2 h.	4 h.
1 cmc. alcali N.....	0,017	6,9	7,8	8,3	8,3	8,3	8,3
2 cmc. alcali N.....	0,034	7,0	7,9	8,3	8,3	8,3	8,3
3 cmc. alcali N.....	0,085	7,2	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3
1/2 cmc. alcali 20 %	0,10	6,9	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3
1 cmc. alcali 20 %	0,20	5,1	7,0	7,1	8,2	8,3	8,3
2 cmc. alcali 20 %	0,40	4,9	5,5	6,1	6,6	7,0	7,9
5 cmc. alcali 20 %	1,00	4,3	5,3	5,8	5,9	6,7	7,7

Conclusions. — On voit que si l'on se contente, comme l'indique SCHWICKER, d'utiliser 1 cmc. d'alcali pour les quantités de phosphite et d'iode indiquées dans l'essai, on n'obtient pas une oxydation complète au bout de quinze minutes. Il faut laisser au minimum 30 minutes, comme d'ailleurs l'auteur l'indique pour la soude. On pourrait aussi, le tableau l'indique, augmenter la dose d'ammoniaque sans toutefois dépasser un optimum au delà duquel il faudrait encore prolonger le temps de contact.

3° Action des carbonates alcalins

Les carbonates alcalins exerçant sur l'iode une action intermédiaire entre les alcalis caustiques d'une part et les carbonates

acides d'autre part, nous sous sommes demandés, puisque SCHWICKER recommande les alcalis caustiques et RUPP et FINCK, BOYER et BAUZIL les carbonates acides, comment se comporterait l'oxydation des phosphites par l'iode en milieu carbonaté.

BOYER et BAUZIL avaient déjà avant nous étudié l'action des carbonates neutres dans l'oxydation des phosphites par l'iode. Leurs conclusions en étaient les suivantes :

L'oxydation des phosphites par l'iode est complète au bout de trois heures si le mélange iode + phosphite contient 2 cmc. 5 de liqueur N de carbonate alcalin pour un volume total de 50 cmc. contenant 20 cmc. de liqueur d'iode (soit approximativement pour 0 g. 30 de carbonate de potassium).

Plus la teneur en carbonate alcalin du milieu est forte, moins vite se fait l'oxydation du phosphite par l'iode.

L'oxydation du phosphite par l'iode se fait moins rapidement en présence de carbonate neutre qu'en présence de carbonate acide.

Ces trois conclusions sont données dans les courbes présentées par ces auteurs (1).

Nous avons effectué à notre tour les essais suivants : 10 cmc. d'une solution à 1 % de phosphite de sodium sont additionnés de 10 cmc. de liqueur d'iode décinormale et de quantités croissantes, mises d'un seul coup, de solution au 1/10 de carbonate neutre de potassium. On fait q.s. 30 cmc. avec de l'eau distillée. L'iode et le phosphite sont laissés en contact pendant des temps variables au bout desquels on acidule par de l'acide acétique et on dose l'excès d'iode par une liqueur titrée de thiosulfate de sodium.

(1) BOYER et BAUZIL. — *Journ. de Pharm. et Chimie*, XVIII, 327-28-29.

Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau suivant :

Concentration en carbonate neutre de potassium pour 30 cmc.	Temps de contact de l'iode et du phosphite en milieu carbonate neutre				
	15'	30'	1 h.	2 h.	3 h.
Pas de carbonate neutre.	4,0	5,4	5,2	5,7	5,9
0 g, 05 CO^3K^2	6,9	7,3	7,95	8,3	8,3
0 g, 10 CO^3K^2	7,5	7,85	8,20	8,3	8,3
0 g, 25 CO^3K^2	7,8	8	8,20	8,3	8,3
0 g, 50 CO^3K^2	7,6	7,85	8,0	8,45	8,3
1 g. CO^3K^2	7,3	7,6	7,7	7,85	8,0
Il fallait trouver 8 cmc, 3.					

L'examen du tableau précédent nous amène à des conclusions analogues à celles de BOYER et BAUZIL.

L'oxydation du phosphite par l'iode peut se faire en milieu carbonaté au bout d'un temps de contact de deux heures, à la condition que la teneur du milieu en carbonate neutre ne dépasse pas une concentration relativement faible : 0 g, 25, par exemple, pour 10 cmc. de liqueur d'iode et un volume total de 30 cmc.

Les carbonates neutres de sodium et d'ammonium donnent des résultats du même ordre.

Enfin, nous avons essayé d'ajouter la solution de carbonate neutre goutte à goutte, comme le conseillait SCHWICKER pour les alcalis caustiques, mais les résultats obtenus en opérant dans ces conditions étaient sensiblement les mêmes que ceux obtenus en versant la quantité de solution carbonatée en une seule fois.

4^e Action des carbonates acides

A la suite des travaux de RUPP, FINCK, BOYER et BAUZIL, c'est ordinairement en milieu carbonate acide que l'on opère le dosage des phosphites par les liqueurs titrées d'iode.

Nous avons obtenu des résultats comparables en opérant avec des quantités de liqueurs titrées d'iode doubles et des solutions de phosphites plus faibles.

De l'examen des chiffres ci-dessus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes : il faut un contact de deux heures pour obtenir une oxydation complète du phosphite par l'iode et une teneur en carbonate acide du milieu égale ou supérieure à 0 g, 40 de carbonate acide de potassium pour 30 cmc.

RUPP et FINCK, BOYER et BAUZIL, en opérant dans des conditions analogues, étaient arrivés aux mêmes conclusions. Outre les renseignements concernant le temps de contact et la dose de carbonate acide nécessaires, l'étude du tableau fait ressortir que l'oxydation du phosphite se fait pour la presque totalité dans les premiers temps du contact et ce n'est que par une action prolongée de deux heures que l'on arrive à l'oxydation totale.

Ces faits viennent à l'appui de ce qu'ont écrit, en 1929, BERTHOUD et BERGER (1) : « La vitesse d'oxydation d'un phosphite par l'iode est proportionnelle en la teneur en PO^3H^3 non oxydé contenu dans la solution ».

A noter également que pour de très petites quantités de phosphites, la différence entre les résultats obtenus au bout d'un quart d'heure et de deux heures de contact serait presque imperceptible.

Le sesquicarbonate peut se rapprocher des carbonates acides. Nous l'avons également essayé comme alcalin dans l'oxydation des phosphites par l'iode et avons constaté qu'une teneur de 0 g, 25 de ce sel dans 30 cmc. suffisait pour obtenir la transformation complète du phosphite en phosphate au bout de deux heures de contact.

(1) BERTHOUD et BERGER, — *Bull. Soc. Chimie*, 1929, XLVI, 28.

5° Action des acétates alcalins

Les acétates de sodium, de potassium et d'ammonium, ayant une alcalinité du même genre que celle du carbonate acide, nous nous sommes demandés comment se comporterait l'oxydation des phosphites par l'iode dans ces divers milieux.

Comme pour les bicarbonates, nous avons étudié l'influence de la concentration et du temps de contact et en opérant comme précédemment, nous remplaçons le carbonate acide par un acétate alcalin. Nous avons obtenu les résultats ci-dessous :

Concentration en acétate de sodium pour 30 cmc.		Temps de contact de l'iode et du phosphite en milieu acétate de sodium			
		15'	30'	1 h.	2 h.
Pas d'acétate.....	Volume d'iode N/10 consommé.	5,1	5,2	5,7	5,9
0 g. 05 acétate		5,4	6,1	6,2	6,8
0 g. 20 acétate		6,4	7,0	7,3	7,8
0 g. 40 acétate		6,95	7,4	7,8	8,3
0 g. 50 acétate		7,5	7,7	7,9	8,3
0 g. 75 acétate		7,5	8,0	8,3	8,3
1 g. acétate		7,5	8,1	8,3	8,3
2 g. acétate		7,5	8,1	8,3	8,3
Il fallait trouver pour l'essai : 8 cmc, 3.					

Il ressort de ces résultats que l'oxydation des phosphites par l'iode se fait bien en présence d'acétates alcalins pour une concentration de 1 g. d'acétate de sodium pour 30 cmc. de volume total.

La solution officinale d'acétate d'ammoniaque du Codex, donne des résultats du même ordre. Nous les avons consignés dans le tableau suivant :

Concentration en solution officinale d'acétate d'ammoniaque du Codex pour 30 cme.	Volume d'iode N/10 utilisé.	Temps de contact de l'iode et du phosphite en présence de solution d'acétate d'ammoniaque du Codex.			
		15'	30'	1 h.	2 h.
Pas d'acétate.....		5,1	5,2	5,6	5,9
1 cme. de la solution....		7,5	7,7	7,9	8,1
2 cme. de la solution....		8,0	8,1	8,25	8,3
5 cme. de la solution....		8,2	8,2	8,3	8,3
Il fallait trouver pour l'essai : 8 cme, 3.					

A la concentration optima de 5 cme. de solution officinale, d'acétate d'ammoniaque, une heure de contact suffit pour obtenir l'oxydation complète de PO^3H^3 par l'iode.

6° Action des borates alcalins

A la suite de l'étude de l'oxydation des phosphites par l'iode, en présence des carbonates acides et des acétates alcalins, il convenait aussi d'étudier cette oxydation en présence des borates.

Nous avons effectué avec le borate de sodium des essais parallèles à ceux exposés précédemment, mais ici à cause de la solubilité moins grande de ce sel (1 partie dans 22 parties d'eau froide), nous nous sommes servis de solutions de borate de sodium saturées à la température ordinaire.

Voici les résultats trouvés dans une série d'essais effectués suivant la technique ci-après :

10 cme. d'une solution à 1 % de phosphite de sodium sont

additionnés de 10 cmc. d'une solution décimale d'iode et de quantités variables de solution saturée de borate de sodium. On complète à 30 cmc. On laisse en contact pendant des temps variables et on dose l'excès d'iode par la liqueur arsénieuse alcaline, ou, après avoir acidulé avec 10 cmc. d'acide acétique crist, par la liqueur décimale de thiosulfate de sodium.

Concentration en solution saturée de borate du milieu pour 30 cmc	Temps de contact de l'iode et du phosphite en milieu borate de sodium					
	5'	10'	15'	30'	1 h.	2 h.
Pas de borate			5,1	5,2	5,7	5,7
1/2 cmc. sol. sat.			5,6	5,8	6,4	6,4
2 cmc., 5 sol. sat.			8	8,1	8,2	8,2
4 cmc. sol. sat.			8,1	8,3	8,3	8,3
5 cmc. sol. sat.			8,2	8,3	8,3	8,3
7 cmc., 5 sol. sat.			8,2	8,3	8,3	8,3
10 cmc. sol. sat.	8	8,2	8,3	8,3	8,3	8,3
20 cmc. sol. sat.	8,2	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3
Il fallait trouver pour l'essai : 8 cmc., 3.						

Si, au lieu d'utiliser la solution saturée à froid de borate de sodium, nous employons une solution plus riche en ce sel, par exemple 20 cmc. d'une solution tiède au 1/10 de ce corps, l'oxydation du phosphite par l'iode est complète au bout de 5 à 10 minutes.

SCHWICKER, dans son étude de l'action de l'iode sur les phos-

phites en milieu alcalin (1), avait aussi essayé l'oxydation en présence de borate d'ammonium. Nous avons préparé ce borate d'après sa formule (2) et en nous en servant comme alcalin, nous avons obtenu les résultats suivants :

Concentration en liqueur de borate d'ammonium (formule de SCHWICKER) pour 30 cmc. de vol. total, et 10 cmc. de liq. iode.	Volume d'iode N/10 utilisé.	Temps de contact de l'iode et du phosphite en milieu borate d'ammonium		
		5'	15'	30'
Pas de borate		4,0	5,1	5,2
1 cmc. sol. borate.....		7,5	8,25	8,3
2 cmc. sol. borate.....		7,4	8,15	8,3
5 cmc. sol. borate.....		7,35	7,95	8,3
10 cmc. sol. borate.....		7,2	7,75	8,2
Il fallait trouver pour l'essai : 8 cmc, 3.				

On voit qu'en présence de borate d'ammonium, l'on n'a une oxydation complète du phosphite par l'iode qu'au bout de 30 minutes. SCHWICKER, lui, la donne comme étant achevée au bout de 15 minutes. cela tient probablement à ce que le borate d'ammonium que nous avons utilisé différerait du sien.

On peut conclure de tous ces résultats que le borate de sodium est de tous les alcalis essayés celui qui nous a permis d'oxyder le phosphite par l'iode dans le minimum de temps. En effet, nous avons eu facilement une oxydation complète au bout de 10 à 15 minutes.

(1) SCHWICKER. — *Zeit. f. Anal. Chemie*, 1929, t. LXXVIII, page 106.

(2) La formule de borate d'ammonium de SCHWICKER est la suivante : on dissout 20 g. acide borique dans 170 g. ammoniacale à 10 % et on complète à 1000 cmc.

Nous le préférons au borate d'ammonium, étudié par SCHWICKER, parce qu'il est d'un emploi plus simple. La préparation du borate d'ammonium suivant la formule de SCHWICKER peut conduire à des solutions de composition un peu différente, faisant varier les conditions de réaction.

Dans tous les essais qui précèdent, nous avons utilisé aussi des solutions moins riches en acide phosphoreux. Partout, l'oxydation du phosphite par l'iode s'est produite au bout de 15 minutes de contact, en milieu borate de sodium.

7° Conclusions générales sur l'oxydation des phosphites par l'iode en différents milieux alcalins

Après cette étude de l'action de l'iode sur les phosphites en divers milieux alcalins, nous voyons que l'oxydation peut se faire dans les conditions où nous l'avons effectuée :

En deux heures, en présence des carbonates acides alcalins ;

En une heure, en présence des acétates alcalins ;

En trente minutes en présence des alcalis, dans des conditions bien déterminées ;

En dix à quinze minutes, en présence de borate de sodium.

Etant donné la rapidité et la sûreté du dosage en milieu boraté, qui n'exige aucune précaution particulière, nous n'hésitons pas à le recommander pour le dosage des phosphites par iodométrie.

13) Corps susceptibles de retarder l'action oxydante de l'iode sur les phosphites

Dans le courant de nos essais, nous avons été amenés à constater que les iodures et le gaz carbonique exerçaient une influence sur la durée de l'oxydation des phosphites par l'iode. Ceci nous a conduits à étudier de plus près leur action.

1^o Action des iodures

Pour nous rendre compte de l'influence des iodures sur l'oxydation des phosphites par l'iode, nous avons effectué les essais suivants :

10 cmc. d'une solution à 1 % de phosphite de sodium ont été additionnés de 20 cmc. d'une solution de borate de sodium saturée, d'une quantité variable d'iodure de potassium et enfin de 10 cmc. d'une solution décimale d'iode. On laisse en contact pendant des temps différents indiqués au tableau ci-après. On dose ensuite l'excès d'iode par la liqueur titrée de thiosulfate de sodium, après avoir préalablement acidifié le milieu par addition de 10 cmc. d'acide acétique.

En l'absence d'iodure, un tel mélange aurait dû absorber 8,3 cmc. de liqueur décimale d'iode.

Concentration en iodure de potassium pour 40 cmc.	Temps de contact de l'iode et du phosphite en milieu iodure de potassium + borate de sodium.			
	15'	30'	1 h.	2 h.
Pas d'iodure	8,3	8,3	8,3	8,3
0 g, 25 IK	7,8	7,9	8,2	8,3
0 g, 50 IK	7,4	7,6	8,1	8,3
1 g, IK	6,4	7,0	7,9	8,1
2 g, IK	5,2	5,4	7,5	8,1
5 g, IK	3,0	4,1	6,0	7,3

Nous voyons donc que deux heures de contact du phosphite et de l'iode sont insuffisantes pour l'oxyder complètement dans le cas où la solution de phosphite contient plus de 0 g, 50 de IK pour 40 cmc.

(La liqueur d'iode utilisée renfermait déjà elle-même 25 g. d'iodure de potassium par litre, soit 0 g, 25 par 10 cmc.).

Cette action retardatrice des iodures se manifeste quelle que soit la substance alcaline utilisée : bicarbonate, acétate ou borate. Elle est d'autant plus accusée que la concentration en iodure de la solution est plus forte et que le temps de contact de l'iode et du phosphite est plus court.

Ceci d'ailleurs est conforme à ce qu'écrit M. BOUGAULT : « Le potentiel oxydant d'un réactif (iode + alcali) diminue par addition d'iodure » (1).

STEELE, en 1908, avait remarqué déjà, lui aussi, que la présence des iodures retardait la vitesse d'oxydation des phosphites par l'iode (2).

2° Action du gaz carbonique

Ayant à doser une solution acide de phosphite de sodium, nous l'avions neutralisée par un excès de carbonate acide de potassium. Après 15 minutes de contact avec l'iode, nous avons trouvé une fixation de 6 cmc. 9 d'iode décinormal, alors que la même solution neutre additionnée du même excès de carbonate acide de potassium et au bout du même temps de contact a absorbé 8 cmc. 1 de liqueur décijnormale d'iode. Il se produit donc un retard dans l'oxydation du phosphite en milieu carbonique.

Ce retard existe, quelle que soit la nature de l'acidité que l'on sature par du carbonate acide de potassium : chlorhydrique, sulfurique, acétique, etc... Pour nous assurer que le retard produit était dû à la formation de gaz carbonique et non aux sels alcalins formés dans la réaction du carbonate acide sur l'acide employé, nous nous sommes assurés d'abord que les chlorure et sulfate de sodium n'exerçaient aucune influence sur la réaction. Nous avons répété les essais en neutralisant par le carbonate acide de potassium des solutions tantôt acidulées

(1) BOUGAULT. — *Journal de Pharm. et Ch.*, 1917, II, 33-45.

(2) STEELE. — *Chem. Soc.*, 1908, XCIII, 2203.

par l'acide chlorhydrique, tantôt par l'acide sulfurique. Dans les deux cas, nous avons observé le même retard, quel que soit l'acide employé.

Preuve plus convaincante, si comme acide on utilise l'acide acétique qui, neutralisé par le carbonate acide de potassium, donne un acétate de potassium qui, comme nous l'avons vu, favorise la réaction d'oxydation, nous observons également un retard.

La cause du retard doit donc être recherchée dans la présence du gaz carbonique.

Pour démontrer l'action retardatrice du gaz carbonique sur l'oxydation des phosphites par l'iode, nous avons effectué les essais suivants :

a) 10 cmc. d'une solution à 1 % de phosphite de sodium sont additionnés de 20 cmc. d'une solution saturée de borate de sodium. Dans ce mélange, on fait barboter un courant lent et continu de gaz carbonique. Au bout de 15 à 20 minutes de passage de ce gaz dans le mélange à titrer, on ajoute 10 cmc. de liqueur décinormale d'iode et on laisse en contact 15 minutes en ayant soin de continuer le passage du gaz carbonique pendant ce temps de contact. Nous nous sommes assurés par un flacon renfermant de l'empois d'amidon qu'il ne produit pas d'entraînement d'iode. Il a été fixé dans ces conditions 7 cmc. 5 d'iode. Un témoin identique, mais sans gaz carbonique, a absorbé 8 cmc. 3 d'iode.

Au bout de 30 minutes de contact, il a été fixé 7 cmc. 9 d'iode, au bout de 1 heure, 8 cmc. 2 et au bout de 2 heures 8 cmc. 3 d'iode.

L'oxydation complète du phosphite dans ces conditions, au lieu d'être obtenue en $1\frac{1}{4}$ d'heure, a donc exigé 2 heures.

b) Inversement, si nous chassons par un courant d'air ou d'oxygène le gaz carbonique contenu dans le mélange : phosphite + iode, nous voyons que l'oxydation du phosphite est accusée par une absorption plus rapide d'iode. Elle l'est d'autant plus que le courant d'air ou d'oxygène utilisé pour entraîner le gaz carbonique est plus fort. Il faut néanmoins éviter un courant d'oxygène trop puissant capable d'entraîner un peu d'iode.

Voici quelques chiffres :

1°). — 10 cmc. d'une solution à 1 % de phosphite de sodium sont additionnés de 5 cmc. d'acide chlorhydrique concentré, de 15 cmc. d'eau distillée et d'un excès de bicarbonate de potassium. Le carbonate acide ajouté neutralise l'acidité de la solution et développe une atmosphère de gaz carbonique dont la solution se sature. On ajoute ensuite 10 cmc. de solution décimormale d'iode et on laisse en contact pendant un temps variable, durant lequel on chasse le gaz carbonique de la solution par un courant d'air ou d'oxygène. Un courant trop violent est à éviter car, comme nous l'avons vu, il entraîne facilement de petites quantités d'iode.

Les résultats trouvés sont les suivants :

Temps de contact de l'iode et du phosphite en milieu bicarbonate de potassium.	Sol. de carbonate acide de potassium sans CO ² libre	Solution acidulée, puis additionnée de CO ³ HK Présence de CO ² libre		
		Pas de courant d'air	Courant d'air très lent	Courant d'air plus rapide
1/4 d'heure....	8,1	6,9	7,1	7,8
1/2 heure	8,15	7,5	7,8	8,0
1 heure	8,20	7,90	8,2	8,2
2 heures	8,3	8,3	8,3	8,3

2°). — 10 cmc. d'une solution à 1 % de phosphite de sodium sont additionnés de 20 cmc. d'une solution saturée de borate de sodium et traversés par un courant lent et prolongé de gaz carbonique. Un tel mélange donne au bout de 15 minutes de contact avec 10 cmc. d'une liqueur décimormale d'iode, en milieu carbonique, une absorption de 7 cmc, 5 d'iode.

Si on chasse ce gaz carbonique par un courant d'air, on obtient au bout de 15 minutes de contact une fixation de 8 cmc, 3 d'iode. C'est ce nombre qu'il fallait trouver.

3°). — Nous avons aussi vérifié qu'en employant l'acétate de sodium comme alcalin, le gaz carbonique agissait de la même manière.

Conclusions. — Des expériences relatées ci-dessus, il résulte qu'il faudra, pour gagner du temps, éviter l'emploi d'un excès d'iodure et opérer autant que possible dans une atmosphère non chargée de gaz carbonique, surtout si l'on fait l'oxydation en présence d'acétate ou de borate alcalins.

Cette dernière remarque trouvera son application dans la pratique, lorsqu'on se trouvera en présence d'une solution acide de phosphite.

Neutralisation des solutions acides de phosphite

L'action retardatrice du gaz carbonique, dans l'oxydation de l'acide phosphoreux par l'iode, pose la question de la neutralisation des solutions acides de phosphite. Ce cas va se présenter pour le dosage des phosphites insolubles dans l'eau mais solubles dans les acides et pour le dosage des hypophosphites.

Lorsqu'on opère l'oxydation du phosphite par l'iode en milieu carbonate acide alcalin, cette oxydation exige environ 2 heures. Au bout de ce temps, la transformation du phosphite en phosphate est quand même complète en présence de gaz carbonique. On pourra donc, dans le cas des solutions acides, de phosphite, opérer l'action de l'iode après avoir enlevé l'acidité du milieu par un excès de carbonate acide.

Il n'en est pas de même lorsqu'on opère en présence d'acétate ou mieux de borate alcalin. Il faudra alors neutraliser l'acidité par de la soude pure, lorsqu'il y a beaucoup d'acide à enlever ou par addition de borate de sodium en excès, ce qu'il faudra préférer quand il y aura peu d'acide à neutraliser.

Ainsi, lorsque l'acidité de la solution ne dépasse pas 1 à 2 /10 de cmc. d'acide sulfurique au 1 /5 en volumes pour 10 cmc. de liquide à titrer, on peut neutraliser directement la solution par du borate de sodium. 20 cmc. d'une solution saturée de borate de sodium suffisent dans ce cas pour neutraliser l'acidité et pour produire l'alcalinité favorable à l'oxydation du phosphite par l'iode.

(C.) **Technique de dosage des phosphites par iodométrie, applicable aux phosphites solubles et insolubles dans l'eau.**

Des faits exposés précédemment, nous pouvons déduire un procédé de dosage facile et rapide des phosphites par iodométrie :

1° Cas des phosphites solubles dans l'eau

Nous proposerons, pour le dosage des phosphites solubles dans l'eau, la technique suivante :

Introduire dans un flacon de 100 cmc. environ bouchant émeri,

10 cmc. de la solution à 1 % du phosphite à doser,

10 à 20 cmc. d'une solution décimale d'iode,

20 cmc. d'une solution saturée à la température ordinaire de borate de sodium.

On laisse ces liquides en contact 15 minutes. Au bout de ce temps, on dose l'excès d'iode par une liqueur arsénieuse alcaline décimale ou par une liqueur décimale de thiosulfate de sodium. Dans ce dernier cas, il faut avoir soin d'aciduler le milieu par 10 cmc. d'acide acétique avant d'utiliser le liqueur de thiosulfate. Si N est le nombre de cmc. de liqueur de thiosulfate ou de liqueur arsénieuse alcaline employés :

$(10 - N) \times 0,0041 \times 10 = \text{PO}^3\text{H}^3$ contenu dans 1 g. du phosphite essayé.

Si l'on veut obtenir le résultat en phosphite, il suffira de remplacer le facteur 0,0041 par :

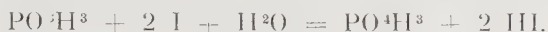


$$2 \times 1000$$

M indiquant le nombre atomique de l'ion métallique du phosphite ;

x le nombre de molécules d'eau de cristallisation.

Ces chiffres sont facilement obtenus d'après la formule d'oxydation de l'acide phosphoreux par l'iode qui est la suivante :



et dans laquelle 1 litre de liqueur décimorale d'iode correspond à 4 g, 10 d'acide phosphoreux.

2° *Cas des phosphites insolubles*

Il était intéressant de voir si la méthode que nous préconisons pour les phosphites alcalins solubles dans l'eau pouvait également s'appliquer aux phosphites insolubles.

BOYER et BAUZIL indiquent que pour doser les phosphites insolubles dans l'eau, il faut préalablement les transformer en phosphites alcalins par les procédés classiques d'élimination des métaux lourds. « Dans ce cas, ajoutent ces auteurs, les résultats fournis par l'iodométrie sont peu précis, probablement à cause de l'oxydation subie par une partie de l'acide phosphoreux dans les diverses manipulations » (1).

Notre étude a porté surtout sur les phosphites alcalino-terreux de baryum et de calcium, ainsi que sur le phosphite de zinc.

Ces sels insolubles dans l'eau sont solubles dans les acides. Les phosphites de calcium et de baryum donnent avec l'acide sulfurique des sulfates insolubles.

Pour les phosphites alcalino-terreux et le phosphite de zinc, nous conseillons de les dissoudre dans de l'acide chlorhydrique étendu. 5 cmc. d'une solution au 1/5 en volumes d'acide chlorhydrique ($d = 1,17$) suffisent pour dissoudre complètement 1 gramme de ces phosphites.

Le dosage direct d'une solution ainsi préparée se fait aisément en milieu boraté. En présence de ce corps, il se forme bien un précipité de borate alcalino-terreux ou de borate de zinc, mais la présence de ce précipité ne gêne pas le dosage.

(1) BOYER et BAUZIL. — *Journal de Pharm. et Chim.*, 1918, XVIII, 332.

Toutefois, il faut ajouter dans ce cas, un peu plus de borate de sodium que dans le dosage des phosphites solubles, la première portion du borate ajouté étant employée à neutraliser l'acide tenant le phosphite en dissolution.

10 cmc. d'une solution de borate de sodium saturée à la température ordinaire ajoutés à 10 cmc. de la solution chlorhydrique de phosphite de calcium à 1 % d'acide suffisent à peine à en neutraliser l'acidité ; il faut encore ajouter 10 nouveaux cmc. avant que la précipitation du borate de calcium puisse se faire. L'alcalinité nécessaire au dosage ne sera donc certaine qu'à partir du 20^e cmc. de borate de sodium ajouté.

Si, au lieu d'acide chlorhydrique, on utilisait un acide tel que l'acide sulfurique dont le sel de calcium est insoluble dans l'eau, il se formerait au fond du récipient dans lequel s'opère la dissolution du phosphite un dépôt de sulfate de calcium qui englobe une partie du phosphite et en rend la dissolution totale beaucoup moins facile.

Pour le phosphite de zinc, on peut employer indifféremment les acides chlorhydrique ou sulfurique.

Voici comparativement quelques résultats d'analyses effectuées par cette méthode et par d'autres procédés. Nos essais ont porté sur deux échantillons de phosphite de sodium A et B, sur un phosphite de sodium déliquescant C, sur un phosphite de potassium, sur deux échantillons A et B de phosphite de calcium, sur un phosphite de baryum et sur un phosphite de zinc.

Pour tous, nous nous sommes assurés de l'absence des hypophosphites (pas de réduction du sulfate de cuivre en milieu sulfurique à 60° et non fixation d'iode à froid en milieu franchement acide) et par le réactif molybdique à froid et la mixture magnésienne, nous nous sommes rendus compte qu'ils ne contenaient que de faibles quantités de phosphate que nous avons dosées sur une prise d'essai assez grande de phosphite et que nous avons déduites du résultat obtenu par oxydation du phosphite par l'acide nitrique.

D'autre part, nous avons effectué des dosages comparatifs

par réduction du chlorure mercurique sous forme d'un précipité de chlorure mercureux que nous avons desséché à la température de 100° et pesé.

Nous avons enfin vérifié nos résultats avec ceux obtenus par le procédé iodométrique de BOYER et BAUZIL en présence d'un carbonate acide.

Partout les chiffres trouvés étaient concordants :

Nature du phosphite essayé	Résultat trouvé par le pyrophosphate de magnésium	Résultat par pesée du $\text{Hg}^2 \text{Cl}^2$ formé par le phosphite	Résultat par méthode de BOYER et BAUZIL	Résultat par notre procédé de titrage
Phosphite de sodium A .	33,96	34,10	34,30	34,30
Phosphite de sodium B. .	51,60	51,94	52,07	52,07
Phosphite de sodium C. . .	32,20	32,30	31,98	31,98
Phosphite de potassium .	38,68	38,99	39,36	39,36
Phosphite de calcium A .	56,12	56,52	56,58	56,58
Phosphite de calcium B. .	29,24	29,58	29,52	29,52
Phosphite de baryum . . .	31,60	31,95	31,98	31,98
Phosphite de zinc.	32,80	33,06	33,21	33,21

Ces chiffres indiquent la proportion d'acide phosphoreux pur contenu dans 100 grammes des divers échantillons de phosphite essayés et trouvés par les autres méthodes différentes de dosage utilisées.

Cas du phosphite de sodium. — Les deux phosphites de sodium que nous venons d'étudier A et B ont tous les deux été délivrés dans le commerce sous la dénomination de phosphite de sodium sans indication complémentaire.

Le dosage de ces deux corps nous a permis de constater que nous avions affaire d'un côté à un phosphite de sodium vraisem-

blement anhydre et d'un autre côté au sel normal contenant ses cinq molécules d'eau de cristallisation.

Ces deux produits de force différente sont pourtant livrés dans le commerce sous le même nom.

Le troisième phosphite de sodium étudié était déliquescent.

Cas du phosphite de calcium. — Nos essais ont porté sur deux échantillons de phosphite de calcium de provenance différente. Là encore, la teneur en acide phosphoreux de ces deux corps est très différente. Le phosphite B contenait une quantité assez considérable de phosphate de calcium près de 50 % de son poids.

Le phosphite de calcium, insoluble dans l'eau, est soluble dans les acides.

L'acide sulfurique donne un sulfate de calcium insoluble. Si donc, on utilise cet acide pour dissoudre le phosphite à titrer, il se forme au fond du récipient dans lequel s'opère la dissolution un dépôt de sulfate de calcium qui englobe une partie du phosphite et rend la dissolution totale beaucoup moins facile.

Pour dissoudre le phosphite de calcium, nous conseillons donc d'utiliser l'acide chlorhydrique étendu qui n'offre pas cet inconvénient : 5 cmc. d'une solution au 1/5 en volumes d'acide chlorhydrique suffisent pour dissoudre complètement 1 g. de phosphite de calcium.

Le dosage direct d'une solution ainsi préparée se fait aisément en milieu boraté. En présence de ce corps, il se forme bien du borate de calcium, mais la présence de ce précipité ne gêne pas le dosage.

Toutefois, il faut ajouter dans le cas présent un peu plus de borate de sodium que dans les dosages de phosphites solubles, car la première portion de ce corps est employée à neutraliser l'acide qui a amené le phosphite en dissolution.

10 cmc. d'une solution saturée de borate de sodium ajoutés à 10 cmc. de la solution chlorhydrique de phosphite de calcium à 1 % d'acide suffisent à peine à en neutraliser l'excès d'acidité. Il faut encore ajouter 10 nouveaux cmc. avant que la précipitation de borate de calcium puisse se faire. L'alcalinité nécessaire

au dosage ne sera donc certaine qu'à partir du 20^e cmc. de borate de sodium ajouté.

Pour vérifier le résultat obtenu par la méthode précédemment décrite, nous avons oxydé le phosphite de calcium essayé, comme il a été dit ci-dessus et l'avons transformé ainsi sous l'influence de l'acide nitrique en phosphate de calcium monoacide. Celui-ci a été ensuite dosé par la méthode du Codex.

La solution nitrique de phosphate monocalcique a été additionnée d'acétate de sodium en léger excès, puis d'acide oxalique pour en précipiter le calcium. Le filtrat de cette précipitation, additionné des eaux de lavage du précipité d'oxalate est évaporé et calciné de façon à en détruire l'excès d'acide oxalique.

M. RAQUET (1) a montré, en 1923, que cette calcination produisait du pyrophosphate qui, ainsi, échappait au titrage. Pour éviter cette erreur, il conseillait de reprendre par un peu d'acide le résidu de la calcination pour retransformer le pyrophosphate produit en orthophosphate, et de porter à l'ébullition pendant 15 minutes.

On termine le dosage par précipitation au moyen de la mixture magnésienne et calcination du précipité produit en pyrophosphate de magnésium.

Nous avons également comparé notre résultat avec celui obtenu par réduction du chlorure mercurique.

BOYER et BAUZIL disent ne pouvoir appliquer leur méthode de dosage iodométrique aux phosphites alcalino-terreux. « Il faut préalablement, ajoutent-ils, les transformer en phosphites alcalins par les procédés classiques d'élimination des métaux lourds ; mais dans ce cas, les résultats fournis par l'iodométrie sont peu précis, probablement à cause de l'oxydation subie par une partie de l'acide phosphoreux dans les diverses manipulations » (2).

(1) RAQUET. — *Journ. Pharm. et Chim.*, 1923, II, 89.

(2) BOYER et BAUZIL. — *Journ. de Pharm. et Chimie*, 1918, XVIII, 332.

Nous nous sommes assurés que cette transformation des phosphites alcalino-terreux en phosphites alcalins était inutile. Les phosphites alcalino-terreux, de même que le phosphite de zinc, sont solubles dans les acides et donnent avec les carbonates acides, comme avec les borates alcalins, un précipité dont la présence ne nuit aucunement à leur titrage par iodométrie.

Cas du phosphite de baryum. — Le phosphite de baryum se dose exactement comme le phosphite de calcium.

Il est plus aisé cependant, dans le dosage vérificatif par le pyrophosphate de magnésium, d'éliminer le baryum que le calcium. On ajoute pour cela un peu de sulfate alcalin dans la solution chlorhydrique de phosphite à essayer.

Cas du phosphite de zinc. — Le phosphite de zinc se titre comme les phosphites alcalino-terreux.

Il est inutile d'éliminer le zinc dans la méthode d'oxydation nitrique, car on sait qu'il se formera avec l'ammoniaque un hydrate de zinc soluble dans un excès du réactif et qui, par le fait même, ne nuira nullement au titrage.

Altération des solutions des phosphites alcalins. — BOYER et BAUZIL recommandent de faire les essais sur des solutions récentes de phosphites.

Cette précaution, à notre avis, n'est pas indispensable, attendu que les solutions au 1 % de phosphites faites avec de l'eau distillée bouillie et même avec de l'eau distillée non bouillie, n'avaient pas varié de titre, même au bout de huit jours.

II. — DOSAGE DES HYPOPHOSPHITES PAR IODOMÉTRIE

Le dosage des hypophosphites par iodométrie est basé sur la propriété que possède l'iode de transformer à froid en milieu acide l'acide hypophosphoreux en acide phosphoreux :



D'après RUPP et FINCK, le dosage de l'hypophosphite par iodométrie doit s'effectuer en deux temps :

a) Transformation de l'hypophosphite en phosphite par l'iode en milieu acide et à froid ;

b) Oxydation du phosphite formé en phosphate par l'iode en milieu rendu alcalin par un carbonate acide :



Dans ces conditions, une molécule d'acide hypophosphoreux consomme 4 atomes d'iode pour être transformée en acide phosphorique (1).

Suivant BOYER et BAUZIL, dans l'action de l'iode en milieu acide et à froid sur l'acide hypophosphoreux, il y a formation d'acide phosphoreux sans production d'acide phosphorique. Le dosage de l'acide hypophosphoreux peut donc être effectué uniquement en milieu acide, en se basant sur la réaction :



dans laquelle une molécule d'acide hypophosphoreux ne consomme que deux atomes d'iode pour être transformée en acide phosphoreux (2).

(1) RUPP et FINCK. — *D. Ch. G.*, 1902, XXXV, 3691.

(2) BOYER et BAUZIL. — *Journal de Pharm. et Ch.*, 1918, XVIII, 330-331.

Nous avons repris les essais de BOYER et BAUZIL et avons trouvé dans chacun d'eux un résultat légèrement inférieur à celui qu'il nous fallait obtenir. Cette différence est due, d'après nous, à la légère quantité d'iode mise en liberté aux dépens de l'iodure de la liqueur décimale d'iode sous l'influence de l'acidité du milieu dans lequel s'opère le dosage. Il suffit, en effet, de mettre en contact dans 50 cmc. d'eau 0 g. 75 d'iodure de potassium, dose qui existe dans la quantité de réactif iodo-ioduré qu'emploient les auteurs (30 cmc.) et d'aciduler par la quantité d'acide utilisée dans les essais, pour constater peu à peu une mise en liberté d'iode. Cette mise en liberté d'iode augmente avec le temps et au bout de 10 heures, la dose d'iode libéré correspond précisément à la différence remarquée.

Il faudrait donc, dans la méthode de BOYER et BAUZIL, introduire une correction mesurée par un flacon témoin contenant une dose d'iodure équivalente à celle que renferme le volume d'iode utilisé.

Nous avons remarqué que plus la quantité d'iodure est grande et le temps de contact prolongé, plus la quantité d'iode libérée est élevée.

Nous verrons successivement :

- a) L'action de l'iode sur les hypophosphites en milieu acide et à froid ;
- b) L'action de l'iode sur les hypophosphites en milieu acide et à chaud ;
- c) Une technique de dosage des hypophosphites par iodo-métrie applicable à la généralité des hypophosphites.

A) Action de l'iode sur les hypophosphites à froid et en milieu acide.

C'est sur l'hypophosphite de sodium que nous étudierons cette action.

1^o *Action de l'acidité du mélange.*

Toute une série d'essais, effectués avec l'acide sulfurique, nous a donné les résultats suivants.

Chaque titrage est opéré sur 5 cmc. d'une solution à 1 % d'hypophosphite de sodium, 15 cmc. de liqueur décinormale d'iode, une quantité variable d'acide sulfurique et q.s. d'eau distillée pour faire 40 cmc. On laisse en contact pendant des temps variables.

L'acide sulfurique employé dans ces essais est un acide en solution au 1/4 en volumes soit approximativement au 1/2 du poids.

Volume d'acide sulfurique au 1/4 utilisé	Temps de contact de l'iode et de l'hypophosphite en milieu acide et à froid			
	1 h.	2 h.	5 h.	10 h.
1 cmc.....	3,0	6,55	8,50	10,30
2 cmc.....	5,0	8,40	10,20	10,90
4 cmc.....	7,40	9,50	10,40	10,90
9 cmc.....	7,40	9,50	10,40	10,90
10 cmc.....	7,40	9,50	10,40	10,90

De ce tableau, nous pouvons conclure que l'oxydation de l'hypophosphite par l'iode en milieu acide et à froid, nécessite un temps de contact de 10 heures, quel que soit le volume d'acide sulfurique utilisé pourvu que celui-ci corresponde au moins à 2 cmc. de solution d'acide sulfurique concentré au 1/4 en volumes.

2° *Quels sont les acides susceptibles d'être utilisés pour permettre l'oxydation des hypophosphites à froid ?*

RUPP et FINCK ont étudié surtout l'acide sulfurique. C'est sans doute pour cette raison que BOYER et BAUZIL ne parlent que de cet acide, dans leur mémoire.

Nous avons étudié successivement les acides sulfurique, chlorhydrique et acétique.

a) LES ACIDES SULFURIQUE ET CHLORHYDRIQUE. — L'acide sulfurique, comme nous l'avons vu, permet à froid une oxydation complète des hypophosphites par l'iode et leur transformation en phosphites. Les conditions nécessaires à cette oxydation sont un temps de contact de 10 heures au moins et une concentration minimum de 1 g. d'acide sulfurique concentré pour 40 cmc.

L'acide chlorhydrique donne les mêmes résultats que l'acide sulfurique, à condition d'en employer une quantité équivalente.

b) L'ACIDE ACÉTIQUE. — L'acide acétique ne permet pas l'oxydation des hypophosphites par l'iode à froid.

Si, à 5 cmc. d'une solution à 1 % d'hypophosphite de sodium, nous ajoutons 15 cmc. d'une solution décimale d'iode, 1 cmc. d'acide acétique cristallisable et 20 cmc. d'eau distillée, il n'a été fixé que 0 cmc. 2, d'iode au bout de 16 heures de contact.

L'emploi de 2,5 et 10 cmc. d'acide acétique cristallisable, à froid, a donné des résultats analogues, de même qu'une durée de contact de 24 et de 48 heures.

3° *Action de la lumière.*

La série d'essais indiquée dans notre premier paragraphe a été effectuée à l'obscurité pendant toute la durée du contact.

BOYER et BAUZIL admettent que la lumière diffuse exerce peu d'action sur le mélange iode, acide et hypophosphite. Les rayons directs du soleil, disent ces auteurs, activent la réaction

à son début, puis les courbes d'oxydation suivent une ascension parallèle ou se superposent (1).

Les résultats obtenus dans une série d'essais effectués à la lumière diffuse, confirment les remarques de BOYER et BAUZIL. Nous avons obtenu, à la lumière diffuse, les mêmes résultats qu'en opérant à l'obscurité. Les courbes d'oxydation se superposent exactement.

Une exposition du mélange à oxyder aux rayons directs du soleil n'est pas toutefois à conseiller. La vitesse d'oxydation de l'hypophosphite ne croît d'ailleurs, dans ces conditions, que dans une très faible proportion.

Dans la technique de dosage de l'acide hypophosphoreux, BOYER et BAUZIL conseillent néanmoins d'opérer à l'obscurité (2). Cette condition nous a semblé inutile.

B) Action de l'iode sur les hypophosphites à chaud et en milieu acide

L'oxydation des hypophosphites par l'iode à froid nécessitant un temps très long (10 heures), pendant lequel il y a, d'ailleurs, mise en liberté d'un peu d'iode aux dépens de l'iodure employé, nous nous sommes demandés s'il ne serait pas possible de diminuer le temps exigé par le dosage, en opérant l'oxydation à chaud.

L'iode oxyde l'acide hypophosphoreux en milieu acide beaucoup plus rapidement et plus profondément à chaud qu'à froid et cette action se produit ici même avec l'acide acétique. Mais à chaud, une partie de l'acide phosphoreux formé est à son tour oxydée en acide phosphorique et il est impossible de saisir le

(1) BOYER et BAUZIL. — *Journal de Pharm. et Ch.*, 1918, XVIII, 326.

(2) BOYER et BAUZIL. — *Op. cit.*, p. 331.

moment précis où tout l'hypophosphite est transformé en phosphite et où le phosphite formé n'est pas encore transformé en phosphate. Il est vraisemblable, d'ailleurs, que ces deux réactions sont simultanées.

Si l'on opère successivement en milieu acide et en milieu alcalin, la transformation de l'acide hypophosphoreux en acide phosphorique est totale, et peut servir à mesurer, par le volume de l'iode disparu, la quantité d'hypophosphite contenu dans la solution à essayer.

Nous étudierons successivement, l'influence sur l'oxydation des hypophosphites par l'iode en milieu acide et à chaud :

- de la nature de l'acidité du milieu,
- de la concentration en acide du milieu,
- de la température à laquelle s'opère le contact,
- du temps de contact à cette température,
- du volume de liqueur d'iode utilisé,
- des iodures.

Nous en déduirons une technique de dosage rapide des hypophosphites par les liqueurs d'iode en milieu acide à chaud.

1^o Etude de l'influence de la nature de l'acidité du milieu.

Nous étudierons les mêmes acides qu'à froid et nous donnerons les résultats pour la température de 70° qui est celle que nous conseillerons par la suite.

a) L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET L'ACIDE SULFURIQUE. — L'acidité chlorhydrique du milieu donne de bons résultats dans l'oxydation de l'acide hypophosphoreux par l'iode à partir d'une concentration de 3 à 4/10 de cmc. d'acide chlorhydrique concentré ($d=1,17$) pour 35 cmc.

5 cmc. d'une solution au 1 % d'hypophosphite de sodium additionnés de 25 cmc. d'iode décimal et de 3 à 4 cmc. d'acide chlorhydrique 1/10 ne montrent plus trace d'hypophosphites au bout de 15 minutes de contact à la température de 70°.

L'acide sulfurique agit comme l'acide chlorhydrique.

b) L'ACIDE ACÉTIQUE. — L'acide acétique qui n'agit pas à froid sur le mélange iode + hypophosphite, permet l'oxydation à chaud de l'acide hypophosphoreux.

Comme pour les acides précédents, l'oxydation dépasse le stade phosphite, mais n'atteint pas complètement le stade phosphate.

La transformation de l'acide hypophosphoreux en acide phosphorique est beaucoup plus lente en milieu acétique qu'en milieu chlorhydrique ou sulfurique.

2° Etude de l'influence de la concentration en acide du milieu.

Les acides chlorhydrique et sulfurique donnant, en quantité proportionnelle, des résultats semblables, nous utiliserons désormais l'acide chlorhydrique pour produire l'acidité favorable à la transformation de l'acide hypophosphoreux en acide phosphoreux.

A partir d'une concentration minimum de 3 à 4/10 de cmc. d'acide chlorhydrique concentré ($d=1,17$) pour 35 cmc., la transformation de l'acide hypophosphoreux en acide phosphorique est complète si l'on opère successivement en milieu acide et alcalin. La correction due à l'action de l'acide sur l'iodure de potassium du réactif iodo-ioduré est presque nulle.

Si l'on augmente l'acidité du milieu, la vitesse d'oxydation de l'acide hypophosphoreux est légèrement accrue. Pour un même temps, et dans les conditions où nous avons opéré, la quantité de phosphite transformée en phosphate à chaud est d'autant plus grande que l'acidité du milieu est plus forte, comme en témoignent les essais suivants :

5 cmc. d'une solution à 1 % d'hypophosphite de sodium ont été additionnés, dans un Erlenmeyer en verre Sibor bouché émeri, de 25 cmc. d'une solution décimale d'iode et d'une quantité variable d'acide chlorhydrique. On plonge dans l'eau d'un B. M. chauffé à 70-80° pendant 15 minutes, on dose ensuite l'excès d'iode par la liqueur décimale de thiosulfate de sodium jusqu'à simple décoloration du mélange.

On a trouvé, déduction faite d'une correction dont nous parlerons plus loin, les résultats exposés dans le tableau ci-après :

Concentration en acide chlorhydrique du milieu	Volume d'iode fixé	Correction due à l'action de l'acidité sur l'iodure de K	Volume d'iode après la correction
1 cmc. HCl N/10.....	3,0	0	3,0
5 cmc. HCl N/10	11,3	0	11,3
10 cmc. HCl N/10	12	0	12,0
1 / 2 cmc. HCl conc.	12,9	sensiblement nulle	12,9
1 cmc. HCl conc.	13,7	0,10	13,6
2 cmc. HCl conc.	14,2	0,20	14,0
5 cmc. HCl conc.	14,1	0,30	13,80
10 cmc. HCl conc.	14,1	0,30	13,80

Pour arriver au stade phosphite, il fallait employer 10 cmc. 95.
Pour arriver au stade phosphate, il fallait employer 21 cmc. 9.

3° Influence de la température à laquelle s'opère le contact.

Si l'on opère successivement en milieu acide et en milieu borate de sodium, comme il a été dit plus haut, la transformation de l'acide hypophosphoreux en acide phosphorique est complète si la température à laquelle se fait la première partie de l'oxydation est supérieure à 60°, et le temps de contact de 15 minutes.

Dans l'essai indiqué au paragraphe précédent, si l'on fixe

l'acidité à 5 cmc. d'acide chlorhydrique 1/10 et si l'on fait varier la température de l'eau du B. M., on trouve :

Température de l'eau du B. M. dans lequel est plongé le mélange Iode + Ac. Hypophosphoreux	Volume d'iode décimal fixé en milieu successivement acide et boraté
100°	21 cmc. 9
80°	21,9
70°	21,9
60°	21,8
35°	13,0
Dans chacun de ces essais, il fallait trouver 21 cmc. 9.	

1° Influence de la durée de contact.

Maintenons la température de l'eau du B. M. constante à 70° et faisons varier le temps de chauffe.

A partir de 10 à 15 minutes de chauffage à 70°, l'acide hypophosphoreux est oxydé et si l'on termine l'oxydation en milieu borate de sodium, la quantité d'iode décimal fixé, quelle que soit la durée du chauffage, est celle qui correspond à la transformation complète du phosphite en phosphate, compte tenu évidemment de la correction, s'il y a lieu.

5° Influence du volume de liqueur d'iode utilisé.

Le volume d'iode utilisé n'a pas d'effet dans le dosage. Néanmoins, un excès de solution décimale d'iode amenant un excès d'iodure de potassium n'est pas à conseiller, comme nous le verrons ci-dessous.

6° Influence des iodures.

La présence des iodures gênant l'oxydation des phosphites par l'iode et cette présence d'iodure étant, dans le cas du dosage

des hypophosphites, qui se fait en milieu acide, accompagnée d'une certaine quantité d'acide iodhydrique réducteur, il était tout indiqué de rechercher ici encore l'influence des iodures sur la réaction.

Dans un Erlenmeyer, bouchant émeri en verre Sibor, nous avons mesuré successivement 5 cmc. d'une solution 1 % d'hypophosphite de sodium, 15 cmc. d'une solution décimale de liqueur d'iode, une quantité variable d'acide chlorhydrique et d'iodure de potassium et nous avons complété chaque essai à 50 cmc. par addition d'eau distillée. On porte l'Erlenmeyer dans l'eau du B. M. chauffée à 70-80°, pendant 15 minutes. On refroidit sous un courant d'eau et en agitant pour dissoudre les vapeurs d'iode qui se sont dégagées dans le flacon. On titre ensuite l'excès de liqueur décimale d'iode par le thiosulfate de sodium après avoir acidulé.

Dans chacun de ces essais, on déduit ensuite une correction, indiquée par un essai à blanc, et nécessitée par l'action de l'acidité du milieu sur l'iodure de potassium. Dans ces conditions, en effet, il se dégage un peu d'iode.

Les résultats trouvés dans ces essais sont exposés dans le tableau suivant :

Poids d'iodure de potassium contenu dans l'essai	Nombre de cmc. d'acide chlorhydrique conc. contenus dans chaque essai			
	1/2 cmc.	1 cmc.	2 cmc.	5 cmc.
Pas addition iode	12,2	12,4	12,4	12,0
Un gramme iode	12,0	12,0	12,0	11,7
3 grammes iode	12,0	12,0	12,0	11,7

Si dans chacun de ces essais, on neutralisait l'acidité, ajoutait de nouveau 10 cmc. d'iode en solution décimale et 10 cmc. de solution boratée, la fixation totale d'iode serait : 21 cmc. 9 dans les quatre premiers essais, 21 cmc. 2 dans les essais contenant

un gramme d'iode et 20 cmc. 7 dans ceux contenant 3 grammes d'iode. Ceci, naturellement, si on laisse en contact l'iode en milieu boraté pendant 15 minutes.

Ces résultats semblent indiquer que l'iode de potassium possède peu d'effet dans la première partie du dosage, c'est-à-dire pendant l'oxydation de l'hypophosphite par l'iode en milieu acide. Lorsque la transformation de l'hypophosphite en phosphite est complète et qu'il faut, pour oxyder le phosphite formé, opérer l'oxydation par l'iode en milieu alcalin, l'iode possède au contraire une action retardatrice. Nous avons étudié celle-ci en détail dans la première partie de ce chapitre.

7° Action de l'acide chlorhydrique sur les iodures à chaud.

Des essais à blanc nous ont montré que l'acidité au milieu pouvait mettre en liberté une certaine quantité d'iode aux dépens de l'iode de potassium nécessaire pour tenir en suspension l'iode du réactif iodo-ioduré.

La liqueur d'iode que nous utilisons dans chacun de nos essais, contient 25 g. par litre d'iode de potassium, ce qui fait dans chaque essai, où l'on emploie 25 cmc. de liqueur d'iode, environ 0 g. 60 d'iode de potassium.

Nous avons mis en contact un volume de 50 cmc. de solution d'iode de potassium, contenant 0 g. 60 de ce corps, avec les diverses acidités utilisées dans nos essais : 1/2 cmc., 1 cmc., 2 cmc., 5 cmc. et 10 cmc. d'acide chlorhydrique concentré, au B. M. à 70-80°. Au bout d'un quart d'heure, il s'était dégagé dans chaque flacon une coloration jaune due à l'iode mis en liberté.

La coloration produite par 1/2 cmc. d'acide chlorhydrique était à peine perceptible et facilement décolorée par une goutte de liqueur décinormale de thiosulfate de sodium. La coloration produite par 1 cmc. d'acide nécessitait au contraire 0 cmc. 10 de thiosulfate pour être décolorée, celle produite par 2 cmc. d'acide 0 cmc. 20 de thiosulfate, celle produite par 5 et 10 cmc. d'acide, 0 cmc. 30 de thiosulfate.

D'autres essais du même genre effectués avec 1 et 3 grammes d'iodure ont également mis en liberté une légère quantité d'iode, mais celle-ci était sensiblement la même que dans les essais précédents.

Conclusions. — L'oxydation des hypophosphites par l'iode se fait rapidement à chaud en milieu légèrement acide. Toutefois, à l'inverse de ce qui se passe en milieu acide et à froid, l'oxydation dépasse le stade phosphite et produit une certaine quantité de phosphate.

Cette grande accélération de l'oxydation des hypophosphites par l'iode en milieu acide et à chaud permet, si l'on continue l'oxydation des phosphites formés en phosphates par addition de borate de sodium, d'utiliser cette propriété dans le dosage rapide des hypophosphites.

Si l'on a soin, comme il a été vu plus haut, d'opérer avec des proportions bien déterminées de liqueur décimale d'iode, d'acidité, de température et de temps, il sera possible d'effectuer aisément ce dosage en trente minutes. BOYER et BAUZIL, avant nous, n'avaient signalé qu'un procédé de dosage iodométrique des hypophosphites, nécessitant un contact de dix à douze heures à froid.

De plus, en respectant une proportion d'acide fixée précédemment de 2/10 à 5/10 de cmc. d'acide chlorhydrique, il n'y a pas mise en liberté sensible d'iode aux dépens de l'iodure de la liqueur titrée, et par le fait même aucune correction n'est nécessaire.

(C) Technique du dosage des hypophosphites par iodométrie

En tenant compte des résultats exposés précédemment et de la grande accélération de l'oxydation des hypophosphites par l'iode en milieu acide et à chaud, nous préconisons la technique suivante pour le dosage des hypophosphites par iodométrie.

Dans un Erlenmeyer en verre genre Sibor de 100 cmc. environ de capacité, bouchant émeri et hermétiquement, on mesure 5 cmc. d'une solution au 1% de l'hypophosphite que l'on veut titrer, 25 cmc. de liqueur décimale d'iode et 5 cmc. d'une solution au 1/10 en volumes d'acide chlorhydrique.

On place sur le bouchon de l'Erlenmeyer un papier filtre amidonné qui témoignera qu'il n'y a pas eu de perte d'iode. On recouvre d'un capuchon de papier.

On porte l'Erlenmeyer dans l'eau du B. M. chauffée à 70°-80°, pendant 15 minutes. Il se produit des vapeurs violettes dans le flacon, mais celles-ci ne nuisent pas au résultat du dosage si le vase est bien bouché.

On refroidit ensuite sous un courant d'eau, en agitant pour dissoudre les vapeurs violettes contenues dans le flacon.

On additionne alors le mélange de 10 cmc. d'une solution chaude de 1/10 de borate de sodium ou de 25 cmc. d'une solution saturée à froid de ce corps. On laisse de nouveau en contact pendant 15 minutes et on dose l'excès d'iode par la liqueur arsénieuse alcaline décimale.

Soit n le nombre de cmc. de liqueur arsénieuse employée.

Au lieu de liqueur arsénieuse alcaline décimale, on pourrait aussi faire usage de la solution décimale de thiosulfate de sodium, mais en ayant soin de neutraliser préalablement le milieu par addition de 10 cmc. d'acide acétique cristallisable.

Si n est le nombre de cmc. de ces liqueurs utilisé, $(25-n)$ est la quantité d'iode nécessaire pour transformer en phosphate, l'hypophosphite contenu dans la solution à essayer.



1 cmc. de liqueur décimale d'iode correspond à 0 g. 00165 d'acide hypophosphoreux.

Cette technique de dosage par l'iode à chaud permet un dosage rapide et exact de l'acide hypophosphoreux par iodométrie. Alors qu'il fallait dix heures de contact à froid de l'iode et de l'acide hypophosphoreux en milieu acide minéral par la

méthode de BOYER et BAUZIL, notre technique nouvelle permet un titrage d'hypophosphite en un peu plus de 30 minutes.

Voici comparativement quelques résultats d'analyses effectuées par cette méthode et par d'autres procédés. Nos essais ont porté sur un hypophosphite de sodium pur exempt de phosphite, sur un hypophosphite de potassium, sur un hypophosphite de calcium, sur un hypophosphite de baryum, sur un hypophosphite de fer.

A l'exception de l'hypophosphite de sodium essayé qui ne contenait pas de phosphite, nous avons dosé les phosphites contenus dans les autres échantillons d'hypophosphites essayés par l'iode en milieu boraté.

Nous avons effectué nos dosages comparatifs par oxydation nitrique et précipitation du phosphate obtenu en phosphate ammoniaco-magnésien. Mais cette méthode nous demandant plusieurs corrections dues à la présence de phosphites et de phosphates dans la plupart des hypophosphites commerciaux, nous nous sommes surtout basés pour étayer notre méthode sur la pesée du précipité de chlorure mercurieux obtenu par réduction du chlorure mercurique en milieu légèrement chlorhydrique. La technique utilisée pour la réduction du chlorure mercurique en chlorure mercurieux est celle préconisée en 1930 par M. FRANÇOIS et Laure SEGUIN.

Partout les chiffres trouvés ont été concordants :

Nature de l'hypophosphite essayé	Résultat trouvé par $P^{2}O^{7}Mg^{2}$	Résultat trouvé par $Hg^{2}Cl^{2}$	Résultat par notre méthode
Hypophosphite de sodium...	72,16	72,50	72,26
Hypophosphite de potassium.	58,48	59,20	59,06
Hypophosphite de calcium...	77,64	78,04	77,88
Hypophosphite de baryum ..	48,28	48,34	48,50
Hypophosphite de fer	50,40	50,83	50,82

Ces résultats indiquent la teneur en acide hypophosphoreux de 100 g. de produit essayé.

Cas de l'hypophosphite de fer. — L'hypophosphite de fer se dissout très facilement et complètement dans une solution chlorhydrique contenant 5 cmc. d'acide chlorhydrique pour 100 cmc. Cette solution ne peut être titrée directement par l'iode, comme il a été dit pour les hypophosphites alcalins et alcalino-terreux, à cause des sels ferreux et ferriques qu'elle contient et qui agissent sur l'iode et sur l'iodure de la liqueur d'iode.

Avant de pouvoir opérer le titrage de ce corps par iodométrie, il faudra donc préalablement éliminer le fer et ceci s'opère très facilement en neutralisant la solution de l'hypophosphite par un léger excès de carbonate de potassium. Le fer précipite ainsi sous forme de carbonate ferreux et d'hydrate ferreux. On filtre, on acidule le filtrat par addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on titre l'hypophosphite de potassium formé comme il a été dit précédemment.

III. DOSAGE D'UN MÉLANGE DE PHOSPHITES ET HYPOPHOSPHITES PAR IODOMÉTRIE

Ce problème difficile à résoudre par les méthodes qui utilisent la réduction du sublimé ou celles qui se servent des propriétés oxydantes du permanganate trouve au contraire une solution très facile par iodométrie, surtout en combinant les deux procédés que nous avons préconisés pour le dosage séparé des phosphites et des hypophosphites.

Nous conseillons, dans le cas d'un mélange, le mode opératoire suivant :

10 cmc. d'une solution au 1% du mélange à doser sont additionnés de 10 cmc. de liqueur décijnormale d'iode et de 10 cmc. de solution saturée de borate de sodium. Au bout de 15 minutes de contact, on titre l'excès d'iode par une liqueur arsénieuse

alcaline ou, après acidulation par 10 cmc. d'acide acétique, par la liqueur décimale de thiosulfate de sodium. Il faut ici aciduler par de l'acide acétique, car on se trouve en présence d'hypophosphites susceptibles d'absorber un peu d'iode en milieu acide minéral.

D'autre part, 5 cmc. d'une solution à 1 % du mélange à doser sont additionnés de 25 cmc. de liqueur décimale d'iode et de 5 cmc. d'une solution au 1/10 en volumes d'acide chlorhydrique, dans un Erlenmeyer en verre Sibor bouchant émeri et hermétiquement. On porte le flacon bien bouché, pendant 15 minutes au B. M. à 70°. On refroidit sous un courant d'eau, agite pour dissoudre les vapeurs d'iode qui se sont développées dans le flacon, additionne le mélange de 10 à 20 cmc. d'une solution tiède de borate de sodium au 1/10. On laisse en contact 15 nouvelles minutes et l'on dose l'excès d'iode, soit à la liqueur arsénieuse, soit à la liqueur décimale de thiosulfate de sodium après avoir préalablement acidifié le milieu par addition de 10 cmc. d'acide acétique.

Soit N le nombre de cmc. d'iode décimale, utilisés dans ce second titrage et n le nombre de cmc. de cette liqueur employés dans le premier dosage, on a :

$(10-n) \times 0,0041 \times 10 =$ la quantité d'acide phosphoreux contenue dans un gramme du produit à titrer.

$(25-N) - \left(\frac{10-n}{2}\right) = 20 - \left(N + \frac{n}{2}\right)$ est la quantité d'iode utilisée correspondant à l'acide hypophosphoreux.

et $20 - \left(N + \frac{n}{2}\right) \times 0,00165 \times 20$ correspond à la quantité d'acide hypophosphoreux contenu dans un gramme du produit à titrer.

Nous avons essayé des mélanges de phosphites et d'hypophosphites contenant moitié phosphite et moitié hypophosphite, 1/10 de phosphite et 9/10 d'hypophosphite, 1/10 de hypophosphite et 9/10 de phosphite et dans chaque titrage de ces mélanges, nous avons obtenu les résultats voulus.

CHAPITRE QUATRIÈME

CARACTÈRES ANALYTIQUES DES PHOSPHITES ET DES HYPOPHOSPHITES

ÉTUDE D'UN MOYEN FACILE DE DIFFÉRENCIER L'UN DE L'AUTRE CES DEUX CORPS LORSQU'ILS SONT ISOLÉS OU MÉLANGÉS

Les phosphites et les hypophosphites sont surtout décelés en analyse qualitative par leurs propriétés réductrices et particulièrement par leur action sur certains sels métalliques, tels que le sulfate de cuivre, le chlorure mercurique.

Ces caractères analytiques permettent aisément de différencier l'un de l'autre un phosphite et un hypophosphite lorsque ces deux corps sont isolés, mais la discrimination est plus difficile en cas de mélange.

Nous passerons successivement en revue, dans la première partie de ce chapitre, les réactifs les plus utilisés pour mettre en évidence l'acide phosphoreux et l'acide hypophosphoreux en indiquant pour chacun d'eux la sensibilité de la réaction.

A) Étude des principales réactions de caractérisation propres aux phosphites

1^o Action du chlorure de calcium et du nitrate de baryum.

Le chlorure de calcium en solution au 1/2 ou en solution au 1/10 et le nitrate de baryum en solution saturée précipitent les solutions de phosphites, à la condition que celles-ci ne soient pas trop diluées.

Il faut pour que la précipitation puisse se produire, qu'il y ait au moins, dans la prise d'essai (10 cmc.) une quantité de phosphite équivalente à deux centigrammes de phosphite de sodium à 5 molécules d'eau de cristallisation. En effet, pour cette concentration, il ne se produit plus qu'un louche à peine perceptible. Au-dessous de cette limite, il ne se produit plus rien.

Avec 0 g, 05 de phosphite de sodium à 5 H²O dans la prise d'essai : précipité net.

Avec 0 g, 02 de phosphite de sodium à 5 H²O dans la prise d'essai : louche faible.

2^o Action de l'acétate de plomb.

L'acétate de plomb en solution à 30 0/00 est plus sensible que les réactifs précédents. Jusqu'à une richesse de un centigramme de phosphite de sodium hydraté dans la prise d'essai, il se produit un précipité ; jusqu'à une teneur de deux milligrammes, il se forme un louche très net qui fait place à une faible opalescence pour une richesse de un milligramme. Au-dessous de cette concentration, le phosphite n'est plus décelé par l'acétate de plomb.

3^o Action du chlorure mercurique.

La solution à 5 % de chlorure mercurique précipite à froid les solutions de phosphite. La réduction du chlorure mercurique en chlorure mercurieux est nette instantanément et se produit

avec précipitation de chlorure mercurieux jusqu'à une teneur de un centigramme de phosphite de sodium hydraté dans la prise d'essai. Au-dessous de cette concentration jusqu'à une richesse de un milligramme, il se manifeste un louche très net à peine perceptible au bout de 15 minutes pour un demi-milligramme de phosphite de sodium dans la prise d'essai.

Cette réduction du chlorure mercurique en chlorure mercurieux n'est pas spécifique de l'acide phosphoreux. Elle se produit également avec l'acide hypophosphoreux et ne pourra donc pas servir pour différencier ces deux corps l'un de l'autre.

Enfin, si le phosphite est en excès, la réduction du chlorure mercurique peut donner naissance à du mercure métallique.

13) Étude des principales réactions de caractérisation propres aux hypophosphites

Nous étudierons successivement l'action du sulfate de cuivre en milieu sulfurique, de l'anhydride arsénieux en milieu très chlorhydrique et celle du sublimé à froid et à chaud.

1^o Action de l'acide hypophosphoreux sur le sulfate de cuivre.

Le sulfate de cuivre en milieu sulfurique est le réactif le plus souvent utilisé pour caractériser l'acide hypophosphoreux. En effet, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique dilué, il réduit le sulfate de cuivre en donnant un précipité d'hydrure cuivreux : Cu_2H_2 .

Nous avons réalisé cette réaction à chaud avec des solutions d'hypophosphite de sodium de concentrations décroissantes, employées par volume de 5 cmc. et additionnées de 5 cmc. de solution de sulfate de cuivre à 40 0/00 et de V gouttes d'acide sulfurique au 1/5 en volumes.

Pour une dose de 0 g, 05 d'hypophosphite de sodium contenue dans la prise d'essai, il se forme un précipité rouge après

chauffage à 60° pendant quelques minutes ; pour une dose de 0 g, 02, on a un précipité beaucoup moins foncé que le précédent. Pour 0 g, 01 d'hypophosphite de sodium, il se produit un louche faible après quelques minutes et il se dépose par refroidissement un précipité rouge peu abondant. Le même fait se produit également, mais dans des proportions encore plus faibles dans le cas d'une prise d'essai de 0 g, 005 d'hypophosphite.

Pour une concentration de 0 g, 004, il ne se forme plus qu'un louche à peine perceptible. Au-dessous de cette teneur en hypophosphite, il ne se produit plus rien.

2° *Action de l'acide hypophosphoreux sur l'anhydride arsénieux.*

Si l'on additionne 5 cmc. de la solution d'hypophosphite de sodium de 5 cmc. d'acide chlorhydrique concentré et de 1 cmc. d'une solution à 1 % d'anhydride arsénieux, on observe à l'ébullition un précipité abondant d'arsenic si la prise d'essai contient au moins 0 g, 01 d'hypophosphite. Pour 0 g, 005, il ne se produit qu'une coloration légèrement brune.

3 *Action de l'acide hypophosphoreux sur le chlorure mercurique.*

Les solutions diluées d'hypophosphites additionnées d'un excès de chlorure mercurique ne le réduisent pas à froid.

A chaud, la réduction se fait beaucoup mieux et il se produit un précipité jusqu'à une teneur de 0 g, 02 dans la prise d'essai. Au-dessous de cette concentration, il se forme un louche à peine perceptible pour une teneur de 0 g, 003 à 0 g, 004. Si l'on dilue davantage la solution, il ne se produit plus rien à chaud avec le chlorure mercurique.

La réduction du chlorure mercurique le transforme en chlorure mercureux et cette première réduction se continue jusqu'au stade mercure métallique si l'hypophosphite est en excès. Cette réduction est favorisée par addition au mélange de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Ces diverses réactions permettent assez aisément l'identi-

fication des hypophosphites et des phosphites lorsque ces deux corps sont isolés. Elles permettent moins facilement la caractérisation de ces deux corps dans le cas d'un mélange et ceci d'autant plus difficilement que la proportion de l'un des corps dans l'autre est plus faible.

Nous avons essayé, nous basant sur l'étude détaillée que nous avons faite de l'action de l'iode sur l'acide phosphoreux et hypophosphoreux en des milieux nettement déterminés d'utiliser aussi la liqueur d'iode en analyse qualitative pour différencier l'un de l'autre ces deux corps, qu'ils soient isolés ou mélangés.

En effet, seuls les phosphites absorbent de l'iode en milieu alcalin, alors que seuls, à froid, les hypophosphites consomment de l'iode en milieu rendu suffisamment acide par un acide minéral fort.

Donc, si en présence d'un phosphite et d'un hypophosphite on met une goutte de liqueur d'iode en un milieu renfermant un acétate alcalin ou un acide minéral, la coloration jaune de l'iode disparaîtra ou persistera suivant les cas.

A) ACTION D'UNE SOLUTION D'IODE SUR UNE SOLUTION DE PHOSPHITE

1^o) *Cas d'une solution au 1/10 ou au 1/100 de phosphite.*

10 cmc. d'une solution au 1/10 ou au 1/100 de phosphite de sodium, ont été additionnés de 0 g, 25 d'acétate de sodium pur (n'absorbant pas d'iode). On ajoute dans le tube, I, V, X et XX gouttes de liqueur décimale d'iode. Celles-ci sont décolorées au bout de quelques secondes de contact.

2^o) *Cas d'une solution au 1/1000 de phosphite.*

10 cmc. d'une solution au 1/1000 de phosphite de sodium ont été additionnés de 0 g, 25 d'acétate de sodium. On ajoute dans le tube, I, V gouttes de liqueur d'iode. Elles sont décolorées au bout de quelques secondes.

X gouttes ajoutées dans les mêmes conditions seraient décolorées après 10 minutes de contact.

3^o) *Cas d'une solution au 1/10.000 de phosphite.*

10 cmc. d'une solution au 1/10.000 de phosphite de sodium ont été additionnés de 0 g, 25 d'acétate de sodium. On ajoute une goutte d'iode décinormal. Elle est décolorée au bout de une minute. On ajoute encore une deuxième goutte, le liquide reste encore légèrement coloré en bout de 1 heure. Après 24 heures, surtout en regardant dans l'axe du tube, le liquide est encore faiblement jaune.

La quantité de phosphite contenue dans l'essai ne peut d'ailleurs pas consommer beaucoup plus d'iode qu'il y en a dans une goutte de liqueur décinormale d'iode, attendu que une goutte de cette liqueur correspond à 0 milligramme, 6 de phosphite de sodium.

La sensibilité de cette réaction à l'iode en présence des phosphites est donc d'environ 1/10.000 de phosphite de sodium, soit 0 g, 001 dans l'essai.

En se servant d'une liqueur d'iode plus diluée et en opérant par comparaison, on reculerait encore la limite de sensibilité de la réaction.

En faisant varier la quantité d'acétate de sodium de 0 g, 10 à 1 g., nous avons toujours eu les mêmes résultats. Ceci était prévu par les essais relatés page 64.

4^o) Si dans trois tubes à essais, contenant chacun 10 cmc. d'une solution au 1/10 de phosphite de sodium, on ajoute cette fois I, X ou XX gouttes d'acide sulfurique concentré et I goutte d'iode décinormal, les deux derniers tubes restent colorés, même après 24 heures de contact, alors que le premier est décoloré. La coloration ne disparaît que si, pour la dose de phosphite mise en expérience, on verse moins de VIII ou IX gouttes d'acide sulfurique concentré. Il faut donc opérer en milieu suffisamment acidulé par l'acide sulfurique, afin de décomposer complètement le phosphite en acide phosphoreux.

Nous pouvons donc conclure de cet essai que le phosphite

est incapable de décolorer une goutte d'iode en milieu suffisamment acide.

Des résultats obtenus ci-dessus, nous pouvons donc tirer les conclusions générales suivantes :

1^o L'iode est facilement décoloré par les phosphites en milieu acétate de sodium. Une quantité de phosphite correspondante à un milligramme de phosphite de sodium hydraté contenue dans la prise d'essai, décolore rapidement une goutte de liqueur d'iode décinormale.

2^o Des solutions de phosphite de sodium, même 1/10, n'absorbent pas d'iode à froid en milieu nettement acide.

Pour mettre en évidence un phosphite, nous conseillons donc d'ajouter à 10 cmc. d'une solution pas trop diluée de ce phosphite un peu d'acétate de sodium, puis quelques gouttes d'une solution d'iode, par exemple une liqueur environ décinormale. Une décoloration rapide indiquera la présence d'un phosphite.

Avec des liqueurs fortement étendues de phosphite, on n'ajouterait qu'une seule goutte de liqueur d'iode.

B) ACTION D'UNE SOLUTION D'IODE SUR UNE SOLUTION D'HYPHOSPHITE

1^o) *Cas des solutions au 1/10 et au 1/100 d'hypophosphite.*

Dans trois tubes à essais, on mesure 10 cmc. d'une solution au 1/10 ou au 1/100 d'hypophosphite de sodium. Dans le premier on ajoute une goutte d'acide sulfurique concentré, dans le deuxième X gouttes et XX gouttes dans le troisième tube.

Dans chacun de ces trois tubes, on laisse tomber une goutte de liqueur décinormale d'iode ; elle est aussitôt décolorée dans les tubes 2 et 3 ; V, X, XV, XX gouttes de liqueur décinormale d'iode sont décolorées très rapidement.

La décoloration se fait un peu plus rapidement dans le tube 3 que dans le tube 2.

Dans cet essai, il faudra donc, pour que la décoloration se fasse bien, ajouter un excès d'acide sulfurique : XX gouttes,

par exemple. Nous avons vu d'ailleurs, dans le paragraphe précédent, que cette acidité était nécessaire pour éviter la décoloration de l'iode par les phosphites en solution au 1/10.

2°) *Cas d'une solution au 1/1000 d'hypophosphite.*

Deux essais effectués avec 10 cmc. d'une telle solution, additionnés de X et de XX gouttes d'acide sulfurique concentré, se décolorent au bout de 2 à 3 minutes si on leur ajoute une goutte de liqueur décimale d'iode.

Cinq gouttes d'iode décimale sont décolorées au bout de 20 à 30 minutes. Trois gouttes d'iode décimale l'étaient déjà au bout de 15 minutes.

3°) *Cas d'une solution au 1/10.000 d'hypophosphite.*

10 cmc. d'une solution au 1/10.000 d'hypophosphite de sodium sont additionnés de X et XX gouttes d'acide sulfurique concentré et de 1 goutte d'iode décimale. On laisse en contact dans un tube bouché. On compare avec un témoin (10 cmc. d'eau distillée + XX gouttes d'acide sulfurique concentré + 1 goutte d'iode décimale). Au bout de deux heures de contact, le tube était encore légèrement jaune ; mais au bout de 24 heures, sa décoloration était complète, alors que le tube témoin était encore coloré.

4°) 10 cmc. d'une solution 1 % d'hypophosphite de sodium sont additionnés cette fois de 0 g. 25 d'acétate de sodium et de 1 goutte d'iode. Au bout de 4 heures, le tube était encore coloré.

Avec une solution au 1/10 d'hypophosphite de sodium, une goutte d'iode était rapidement décolorée. La décoloration produite par une deuxième goutte n'avait pas disparu au bout de 30 minutes de contact, mais seulement au bout de 2 heures.

La décoloration de la première goutte d'iode s'explique par les traces de phosphite que contient presque toujours un hypophosphite, même pur.

De ces essais, nous pouvons tirer les conclusions suivantes : on peut déceler assez rapidement 0 g, 01 d'hypophosphite de sodium dans une prise d'essai et, en augmentant le temps de contact, on peut décupler cette sensibilité. La vitesse de la réaction est toutefois plus lente pour les hypophosphites en milieu acide que pour les phosphites en milieu alcalin.

Les hypophosphites, même en solution concentrée 1/10, ne décolorent pas l'iode en milieu acétate de sodium ; si l'on ajoute II à III gouttes de liqueur décinormale d'iode à 10 cmc. de solution d'hypophosphite au 1/10, la liqueur est encore colorée au bout de 30 minutes.

La stabilité des phosphites vis-à-vis de l'iode en milieu sulfurique à froid, de même que celle des hypophosphites en milieu acétate de sodium, va nous permettre facilement de rechercher l'un de ces deux corps dans un mélange de phosphites et d'hypophosphites.

C) CAS D'UN MÉLANGE DE PHOSPHITE ET D'HYPOPHOSPHITE

1^o) Recherche d'un hypophosphite dans un phosphite.

a) 9 cmc. d'une solution au 1/10 de phosphite de sodium sont additionnés de 1 cmc. de solution au 1/10 d'hypophosphite de sodium, soit 1/10 d'hypophosphite dans le phosphite, de XX gouttes d'acide sulfurique concentré et de II gouttes d'iode décinormal. On compare la teinte de ces mélanges avec celle d'un témoin obtenu en mélangeant 10 cmc. d'une solution au 1/10 de phosphite de sodium, XX gouttes d'acide sulfurique et II gouttes d'iode.

Au bout de 3 minutes, la coloration du mélange était nettement atténuée par rapport à celle du témoin. Au bout de 5 minutes, la décoloration de l'essai était complète, tandis que le témoin n'avait pas changé de teinte.

b) Si au mélange de 9 cmc. de solution 1/10 de phosphite et de 1 cmc. de solution au 1/100 d'hypophosphite, soit 1/100 d'hypophosphite dans le phosphite, on ajoute une goutte d'iode

décinormal, celle-ci se décolore de suite, tandis que une deuxième goutte ne se décolore qu'au bout de 15 minutes. Au bout de 5 minutes, on constatait déjà une sensible atténuation de teinte par rapport au témoin.

c) Le même essai est effectué avec 10 cmc. de solution au 1/100 de phosphite de sodium et 1/10 de cmc. de solution 1 % d'hypophosphite, soit 1/100 d'hypophosphite dans le phosphite.

La coloration produite par une goutte d'iode était déjà légèrement atténuée au bout d'une demi-heure par rapport au témoin (10 cmc. d'une solution au 1 % de phosphite de sodium, XX gouttes d'acide sulfurique et une goutte d'iode). Cette atténuation n'a guère augmenté au bout de une heure et le tube est resté légèrement jaune après quelques heures de contact.

d) Dans 4 tubes à essais, *a*, *b*, *c*, *d*, on mesure 10 cmc. d'une solution au 1/10 de phosphite de sodium et XX gouttes d'acide sulfurique concentré. Dans le tube *a*, on ajoute 1/2 cmc. d'hypophosphite de sodium en solution au 1 %, dans le tube *b* 1/4 cmc. de solution d'hypophosphite de sodium à 1 %, dans le tube *c* 1/10 de cmc. de solution d'hypophosphite de sodium à 1 %. Le tube *d* sert de témoin.

Dans chaque, on verse une goutte d'iode décinormal.

Le tube *a* possède une teinte jaune très atténuée au bout de 30 minutes de contact et est devenu presque incolore au bout de 45 minutes.

Le tube *b* s'est décoloré plus lentement. En 45 minutes, il était encore nettement jaune ; au bout de 1 heure, il était devenu presque incolore.

Le tube *c* était encore aussi coloré que le type au bout d'une heure.

De ces essais, nous voyons donc qu'il est facile de trouver par l'iode une très petite quantité d'hypophosphite contenue dans un phosphite ; il suffit pour cela d'opérer en milieu acide (XX gouttes d'acide sulfurique concentré dans la prise d'essai).

Si l'on opère en liqueur diluée 1 % du phosphite à essayer, on peut, par la diminution de l'intensité de la coloration, apprécier en une heure 1 % d'hypophosphite dans un phosphite.

Elle est plus sensible encore pour une liqueur concentrée : il est possible de déceler facilement 1/200 et même 1/100 d'hypophosphite dans un phosphite.

2^o) Recherche d'un phosphite dans un hypophosphite.

a) Dans six tubes à essais, *a, b, c, d, e, f*, on introduit 10 cmc. d'une solution à 1/10 d'hypophosphite de sodium et 0 g, 25 d'acétate de sodium.

Dans le tube *a*, on mesure 1 cmc. de solution à 1 % de phosphite de sodium, soit une proportion de 1/100.

Dans le tube *b*, on mesure 1/2 cmc. de solution à 1 % de phosphite, soit une proportion de 1/200.

Dans le tube *c*, 1/4 de cmc. de solution 1 % de phosphite, soit 1/400.

Dans le tube *d*, 1/10 de cmc. de solution à 1 % de phosphite, soit une proportion de 1/1000.

Dans le tube *e*, 1/20 de cmc. de solution 1 % de phosphite, soit une proportion de 1/2000.

Le tube *f* servira de témoin.

Dans chaque tube on ajoute une goutte d'iode N/10.

Cette première goutte, comme l'on opère en solution d'hypophosphite très concentrée, est décolorée dans tous les tubes par les traces de phosphites que contiennent presque toujours les hypophosphites.

Une deuxième goutte d'iode est décolorée instantanément dans le tube *a*. Sa coloration est franchement atténuée, au bout de 30 minutes, dans le tube *b*, faiblement dans le tube *c*.

Les tubes *d* et *e* ne sont pas décolorés.

b) Si l'on opère maintenant avec une solution au 1/100 d'hypophosphite à essayer, l'addition de 1/4 de cmc. de solution de phosphite au 1 % dans 10 cmc. de la solution d'hypophosphite, soit une proportion de 1/40, décolore rapidement 11 gouttes d'iode N/10 en présence d'acétate de sodium.

1/10 de cmc. de solution de phosphite, soit une proportion de 1/1000, décolore une goutte d'iode dans les mêmes conditions.

La deuxième goutte reste légèrement colorée au bout de quelques minutes ; au bout de 15 à 20 minutes, elle est décolorée.

1/20 de cmc. de solution de phosphite atténuée à peine la coloration d'une goutte de liqueur décimale d'iode au bout de deux heures.

On décèlera donc facilement 1/200 de phosphite dans l'hypophosphite en solution concentrée (1/10). On pourra même, par comparaison, avec un témoin, évaluer 1/400 de phosphite après 30 minutes de contact.

En solution diluée, la sensibilité est de 1/100, c'est-à-dire deux fois moins grande.

La comparaison des résultats obtenus dans la recherche des phosphites et hypophosphites par l'iode et les autres procédés, est exposée dans les tableaux suivants :

I. — TABLEAU COMPARATIF DES RÉACTIONS DE CARACTÉRISATION
DES PHOSPHITES

Quantité de phosphite de sodium contenue dans la prise d'essai : 10 cmc.	Iode et acétate de sodium	CaCl ² 1/2 Nitrate de Ba.	Acétate de plomb à 30 0,00	Chlorure mercurique à 5 %
0 g, 05 PO ³ HNa ² .5H ² O	dé.col. in- stantanée	ppté	ppté	ppté
0 g, 02	id.	+ faible	ppté	ppté
0 g, 01	id.	0	ppté	ppté
0 g, 005	décolor. en 15'	0	louche	louche
0 g, 002	id.	0	louche	louche
0 g, 001	décolor.	0	très faible	très faible
0 g, 0005	Pâlit.	0	0	0

Nous voyons, par ce tableau, que la décoloration d'une goutte d'iode est une réaction aussi sensible que les autres réactions des phosphites, et en particulier que l'action de ceux-ci sur l'acétate de plomb ou le chlorure mercurique.

II. — TABLEAU COMPARATIF DES RÉACTIONS DE CARACTÉRISATION
DES HYPOPHOSPHITES

Quantité d'hypophosphite de sodium contenue dans la prise d'essai : 10 cmc.	Iode + XX gout. SO^4H^2	SO^4Cu	As_2O^3	Chlorure mercurique
0 g, 05 $\text{PO}^3\text{H}^3\text{Na}$ anhyd.	décol.	ppté	ppté	ppté
0 g, 02.....	décol.	ppté	ppté	ppté
0 g, 01.....	décol.	ppté faible	color.	ppté
0 g, 005.....	Pâlit en 2 h.	id.	color.	ppté
0 g, 002.....	id.	0	0	louche faible
0 g, 001.....	Ne pâlit pas en 2 h.	0	0	0
0 g, 0005.....	id.	0	0	0

Conclusions. — Nous pouvons donc conclure de tous ces essais, que l'iode est un moyen facile et sensible pour rechercher les phosphites et les hypophosphites en analyse qualitative.

Il possède sur les procédés décrits dans la première partie de ce chapitre, l'avantage de permettre la mise en évidence de très petites quantités de l'un ou l'autre de ces corps, qu'ils soient isolés ou mélangés.

CONCLUSIONS

Après une étude détaillée de l'action de l'iode sur les phosphites et hypophosphites, exposée dans le présent mémoire, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

Le titrage des phosphites par l'iode, qui demande deux heures en milieu carbonate acide, suivant la technique de BOYER et BAUZIL, peut être effectuée en un temps beaucoup moins long, si on utilise comme substance alcaline, l'acétate de sodium, les alcalis en solution normale ajoutés à l'iode dans certaines conditions, et surtout le borate de sodium.

Dans ce dernier cas, l'oxydation complète du phosphite en phosphate se fait en quinze minutes.

Nous basant sur cette propriété du borate de sodium, nous préconisons une technique nouvelle du dosage des phosphites qui permet d'obtenir des résultats en un quart d'heure.

En passant, nous avons confirmé qu'il était impossible de doser par le thiosulfate de sodium, l'iode dans une liqueur rendue alcaline par un carbonate acide, sans avoir préalablement neutralisé ou acidifié le milieu. Nous avons également signalé que le cas était le même en présence de borate alcalin, alors que les acétates alcalins permettent un dosage direct sans acidulation préalable.

L'oxydation de l'acide hypophosphoreux par l'iode nécessite un contact de 10 à 12 heures lorsqu'on opère à froid. Nous avons montré qu'en effectuant l'oxydation à chaud, on pouvait réduire considérablement la durée du dosage et ramener le temps nécessaire de 10 heures à 30 minutes.

Le dosage du mélange de phosphites et hypophosphites est aussi simple et aussi rapide par le procédé que nous préconisons, que le dosage de ces sels séparés. Il suffit, en effet, d'une trentaine de minutes pour déterminer le phosphite et l'hypophosphite

contenus dans un mélange, alors que les méthodes actuellement employées nécessitent un minimum d'une douzaine d'heures et parfois des opérations compliquées.

Enfin, mettant à profit les données fournies par l'étude systématique des conditions nécessaires pour l'oxydation par l'iode des phosphites et des hypophosphites, nous avons indiqué un procédé facile et sensible pour mettre qualitativement ces corps en évidence lorsqu'ils sont isolés ou mélangés.

*Laboratoire de Chimie Analytique de la Faculté
Libre de Médecine de Lille.*

(professeur D. RAQUET),

le 23 janvier 1933.

VU, BON A IMPRIMER :

Le Président de Thèse,

J. BOUGAULT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

VU :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Le Doyen,

CHARLÉTY.

PAUL GUÉRIN.

